

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年12月20日 (20.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/96483 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09D 11/00, B41J 2/01, B41M 5/00 [JP/JP]; 〒163-0811 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/04787
- (22) 国際出願日: 2001年6月6日 (06.06.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- |               |                        |    |
|---------------|------------------------|----|
| 特願2000-170921 | 2000年6月7日 (07.06.2000) | JP |
| 特願2000-170922 | 2000年6月7日 (07.06.2000) | JP |
| 特願2000-170923 | 2000年6月7日 (07.06.2000) | JP |
| 特願2000-170924 | 2000年6月7日 (07.06.2000) | JP |
| 特願2000-170925 | 2000年6月7日 (07.06.2000) | JP |
| 特願2000-170926 | 2000年6月7日 (07.06.2000) | JP |
| 特願2000-170927 | 2000年6月7日 (07.06.2000) | JP |
| 特願2000-170928 | 2000年6月7日 (07.06.2000) | JP |
| 特願2000-170929 | 2000年6月7日 (07.06.2000) | JP |
| 特願2000-170931 | 2000年6月7日 (07.06.2000) | JP |
| 特願2000-170932 | 2000年6月7日 (07.06.2000) | JP |
| 特願2000-170934 | 2000年6月7日 (07.06.2000) | JP |
| 特願2000-170935 | 2000年6月7日 (07.06.2000) | JP |
| 特願2000-170936 | 2000年6月7日 (07.06.2000) | JP |
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢竹 正弘 (YATAKE, Masahiro) [JP/JP]. 宮林 利行 (MIYABAYASHI, Toshiyuki) [JP/JP]. 林 広子 (HAYASHI, Hiroko) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 宮越典明 (MIYAKOSHI, Noriaki); 〒107-6029 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル29階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INK-JET RECORDING INK, INK-JET RECORDING INK SET, RECORDING METHOD, PRINT, AND INK-JET RECORDING APPARATUS

(54) 発明の名称: インクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット、記録方法、記録物およびインクジェット記録装置

(57) Abstract: An ink-jet recording ink (IJ ink) which is excellent in dispersion stability and delivery stability, is free from blurring, and gives an image excellent in color development and marring resistance; an ink-jet recording ink set (IJ ink set); and a recording method. The IJ ink and IJ ink set have excellent long-term storage stability. Also provided are: a print bearing an image excellent in color development and marring resistance; and an ink-jet recording apparatus with which the print can be obtained. The IJ ink comprises: a colorant comprising a pigment and/or dye surrounded by a polymer; water; and at least one compound selected from the group consisting of acetylene glycol surfactants, acetylene alcohol surfactants, glycol ethers, and 1,2-alkylene glycols. The IJ ink set comprises two or more inks of the kind described above. The recording method employs the ink and/or the ink set. The print is one obtained through printing by the recording method. The ink-jet recording apparatus has a piezoelectric element mounted thereon and has such a constitution that the ink can be ejected.

[続葉有]

WO 01/96483 A1



---

(57) 要約:

分散安定性、吐出安定性に優れ、滲みがなく、発色性および耐擦性に優れた画像が得られる、インクジェット記録用インク（IJインク）、インクジェット記録用インクセット（IJインクセット）および記録方法を提供する。長期の保存安定性に優れたIJインクおよびIJインクセットを提供する。発色性および耐擦性に優れた画像を有する記録物およびこれを得ることのできるインクジェット記録装置を提供する。

本発明は、顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤と水とを含有し、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および1，2-アルキレングリコールからなる群から選択された1種以上の化合物を含有するIJインク、前記インクを複数具備するIJインクセット、前記インクおよび／または前記インクセットを使用する記録方法、前記記録方法によって印刷された記録物、並びに、電歪素子が搭載され、前記インクを吐出できるように構成されたインクジェット記録装置である。

## 明 細 書

インクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット、記録方法、記録物およびインクジェット記録装置

### <技術分野>

本発明は、インクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット、記録方法、記録物およびインクジェット記録装置に関する。

### <背景技術>

インクジェット記録は、微細なノズルからインクを小滴として吐出し、文字や図形を被記録体表面に記録する方法である。インクジェット記録方式としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換し、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して被記録体表面に文字や記号を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極近い一部を急速に加熱して泡を発生させ、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、被記録体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

このようなインクジェット記録に用いられるインクには種々の特性が要求される。例えば、被記録体である紙への印字において、にじみがないこと、乾燥性がよいこと、様々な被記録体表面に均一に印字できること、カラー印字等の多色系の印字において隣り合った色が混じり合わないことなどが要求される。

インクジェット用記録インクとしては、一般には各種の水溶性染料を水性媒体に溶解させたものが汎用されている。最近では顔料を水性媒体に分散させたインクも提供されているが、これは顔料を用いたインクが、水溶性染料を用いたインクに比べて耐水性や耐光性に優れるという特徴を有することにある。

従来の顔料を用いたインクの多くは主に浸透性を抑えることで、紙表面に対するインクの濡れを抑え、それによって紙表面近くにインク滴を留めて印字品質を確保している。しかしながら、この種のインクではあらゆる紙種に対して適応性が低いという問題があった。具体的には、紙種の違いによるにじみの差が大きく、

特に不特定多数の種類紙が混合されて製造される再生紙では、使用された紙種に対するインクの濡れ特性の差がにじみの発生に影響して印字品質が安定しないという問題があった。また、上記のインクではインク特性上、印刷した箇所の乾燥に時間がかかり、特にカラー印刷等の多色系の印刷においては隣り合った色が混色してしまうという問題が生じる。更に顔料が紙等の表面に残るため、擦過性が悪くなるという課題もある。

このような課題を解決するため、インクの紙への浸透性を向上させるために浸透剤の添加が試みられている。例えば、グリコールエーテルを用いた例が開示されており、特開昭56-147861号公報にはトリエチレングリコールモノメチルエーテルを用いた例が、特開平9-111165号公報にはエチレングリコール、ジエチレングリコールあるいはトリエチレングリコールのエーテル類を用いた例などがある。また、米国特許第5156675号にはジエチレングリコールモノブチルエーテルの添加が、米国特許第5183502号にはアセチレングリコール系の界面活性剤であるサーフィノール465（日信化学製）の添加が、米国特許第5196056号にはジエチレングリコールモノブチルエーテルとサーフィノール465の併用が提案されている。さらに、米国特許第2083372号にはジエチレングリコールのエーテル類をインクに用いることが提案されている。

また、従来の顔料を用いたインクでは、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を水性媒体中に分散させることが一般的に行われているが、顔料の分散安定性を確保しながらインクの浸透性を向上させることが容易でないという問題があった。

また、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を分散した顔料分散液を用い、浸透性を向上したインクにおいては、分散剤が顔料表面に単に吸着しているだけであることから、インクが細いノズルを通して吐出される際に強い剪断力が掛かると吸着した分散剤が離脱して分散性が劣化し、吐出が不安定となる傾向が認められることがある。また、該インクを長期間保存した場合には分散性が不安定となる傾向も見受けられることがある。この対策として分散剤の添加量を増加する方法が考えられるが、この場合には顔料表面に吸着されずにインク中

に溶解している分散剤の液中の存在量が増すために、普通紙や再生紙に印字した場合に、滲みが発生しやすい、ノズル周囲がインクで濡れて吐出が不安定となりやすい、等の現象が起こり易い。さらにまた、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を分散した顔料分散液を用いて浸透性を向上したインクで普通紙や再生紙等に印字した場合には、着色成分である顔料が記録媒体表面の紙繊維表面上に残りにくいという傾向があつて、印刷濃度が得られず、発色も良くないという傾向がある。また、一般に、初期から顔料表面に吸着されないで液中に溶解している分散剤や顔料から脱離した分散剤によって、インクの粘度が高くなる傾向にあるため、顔料の含有量は制限されることが多く、特に普通紙や再生紙においては十分な印刷濃度を得ることができないことから、良好な発色を得ることができず高品位の印刷画質を得ることが難しい。また、インクをヘッドに充填した状態で長期保存した場合には、分散安定性が劣化して、インクがプリンタのノズルから吐出し難くなる場合も見受けられた。

これに対して、吐出安定性、分散安定性、印刷濃度、発色性等を高めることを目的に、表面に何らかの処理を施した顔料を用いたインクの提案がされている。処理を施した顔料を用いたインクとしては、例えば特開平 8-319444 号公報に掲載されている顔料粒子の表面を酸化処理したもの、特公平 7-94634 号公報、特開平 8-59715 号公報に掲載されている顔料微粒子をカプセル化したもの、特開平 5-339516 号公報、特開平 8-302227 号公報、特開平 8-302228 号公報、特開平 8-81647 号公報に掲載されている顔料粒子の表面に、ポリマーをグラフト重合したものが提案されている。

上記の提案のほかに、特開平 08-218015 号公報、特開平 08-295837 号公報、特開平 09-3376 号公報、特開平 08-183920 号公報、特開平 10-46075 号公報、特開平 10-292143 号公報、特開平 11-80633 号公報、特開平 11-349870 号公報、特開 2000-7961 号公報には転相乳化法によって室温で皮膜形成性を有する樹脂を被覆した顔料を用いたインク、特開平 9-31360 号公報、特開平 9-217019 号公報、特開平 9-316353 号公報、特開平 9-104834 号公報、特開平 9-151342 号公報、特開平 10-140065 号公報、特開平 11-15242

4号公報、特開平11-166145号公報、特開平11-166145号公報、特開平11-199783号公報、特開平11-209672号公報には酸析法によってアニオン性基含有有機高分子化合物で被覆した顔料を用いたインクが提案されている。しかしながら、転相乳化法や酸析法によって得られた着色剤と前述したグリコールエーテル類やアセチレングリコール系界面活性剤等の界面活性剤を浸透剤として併用したインクは、顔料に吸着されなかった樹脂がインク中に溶解して存在する、顔料に吸着された樹脂の脱離が起きてインク中に溶解する樹脂量が増す、等によって、普通紙や再生紙に印字した場合に、着色成分である顔料が記録媒体表面の紙繊維表面上に残りにくいため、印刷濃度を得られにくく発色も良くない、また、滲みも発生しやすく、ノズルの周囲がインクで濡れて吐出が不安定となりやすい等の現象も起こり易かったりする、など、特に普通紙や再生紙での画像品質が十分とは言えない。

本発明は上記の課題を解決するもので、分散安定性、吐出安定性に優れ、普通紙や再生紙に対しても滲みがなく、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位の画像を得ることのできる、インクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセットおよび記録方法の提供をその目的としている。

また、本発明は、普通紙や再生紙のみならず、コート紙等の記録媒体に対しても十分な耐擦性の得られるインクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセットおよび記録方法の提供をその目的としている。

また、本発明は、長期の保存安定性に優れたインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録用インクセットの提供をその目的としている。

また、本発明は、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位の画像を有するとともに、十分な耐擦性を有する記録物の提供をその目的としている。

さらに、本発明は、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位の画像を有するとともに、十分な耐擦性を有する記録物を得ることのできるインクジェット記録装置の提供を目的としている。

<発明の開示>

本発明者らは、今般、顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤と水とを含有するとともに、特定の化合物を含有するインクが、インクジェット記録用インクとして優れた性能を有するとの知見を得た。すなわち、分散安定性、吐出安定性に優れ、長期にわたって、ノズルの目詰まりもなく、安定した印字が可能となること、また、普通紙や再生紙、コート紙等の記録媒体に対して印字した場合に、印字の乾燥性が良く、滲みがなく、高い印刷濃度を有し、発色性に優れ、さらに耐擦過性に優れた高品位の画像を実現できるとの知見を得た。すなわち、本発明は以下の通りである。

1. 顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤と水とを含有するとともに、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された1種以上の化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

2. 前記アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された1種以上の化合物の含有量が、0.5重量%～30重量%となるように構成されたことを特徴とする前記1.に記載のインクジェット記録用インク。

3. 顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤と水とを含有するとともに、アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物と、グリコールエーテル類および1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された1種以上の化合物とを含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

4. 前記アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物を5重量%以下含有することを特徴とする前記1.～3.に記載のインクジェット記録用インク。

5. 前記アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物を5重量%以下含有する

とともに、グリコールエーテル類および1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された1種以上の化合物を1重量%以上含有することを特徴とする前記1.~4.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

6. 前記アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物を0.5重量%以上含有するとともに、該化合物と前記1, 2-アルキレングリコールとの重量比が1:0~1:10であることを特徴とする前記1.~5.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

7. 前記アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物が、2, 4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、並びに、該2, 4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール、該2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールおよび該3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオールのそれぞれに対してエチレンオキシ基および/またはプロピレンオキシ基が平均で30個以下付加したもの、からなる群から選択された1種以上の化合物であることを特徴とする前記1.~6.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

8. 前記グリコールエーテル類が、ジエチレングリコールモノ(炭素数1~8のアルキル)エーテル、トリエチレングリコールモノ(炭素数1~8のアルキル)エーテル、プロピレングリコールモノ(炭素数1~6のアルキル)エーテル、ジプロピレングリコールモノ(炭素数1~6のアルキル)エーテルからなる群から選択された1種または2種以上の混合物であることを特徴とする前記1.~7.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

9. 前記グリコールエーテル類が、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルおよび/または(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルであることを特徴とする前記1.~7.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

10. 前記(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルを10重量%以



下含有することを特徴とする前記 9. に記載のインクジェット記録用インク。

11. 前記アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された 1 種以上の化合物を 0.5 重量%以上含有するとともに、該化合物と (ジ) プロピレングリコールモノブチルエーテルとの重量比が 1 : 0 ~ 1 : 10 であることを特徴とする前記 9. または 10. に記載のインクジェット記録用インク。

12. 前記ジ (トリ) エチレングリコールモノブチルエーテルを 20 重量%以下含有することを特徴とする前記 9. ~ 前記 11. のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

13. 前記アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された 1 種以上の化合物を 0.5 重量%以上含有するとともに、該化合物とジ (トリ) エチレングリコールモノブチルエーテルとの重量比が 1 : 0 ~ 1 : 10 であることを特徴とする前記 9. ~ 前記 12. に記載のインクジェット記録用インク。

14. 前記 1, 2-アルキレングリコールが、1, 2- (炭素数 4 ~ 10 のアルキル) ジオールであることを特徴とする前記 1. ~ 13. のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

15. 前記 1, 2-アルキレングリコールが 1, 2-ペンタンジオールおよび/または 1, 2-ヘキサンジオールであることを特徴とする前記 1. ~ 14. のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

16. 前記 1, 2- (炭素数 4 ~ 10 のアルキル) ジオールを 15 重量%以下含有することを特徴とする前記 14. または 15. に記載のインクジェット記録用インク。

17. 前記 1. ~ 16. のいずれかに記載のインクジェット記録用インクにおいて、多価アルコールおよび下記式 (1) で示される化合物からなる群から選択される 1 種以上の化合物をさらに含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

式 (1)



Rが炭素数4～12のアルカノール基、シクロアルカノール基、フェノール基、および/またはナフトール基であり、直鎖および/またはその他の異性体である。EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基を示し、nおよびmは繰り返し単位であって系全体での平均値を示す。EOとPOは分子中に存在することを示していて順序は関係ない。Mは水素原子、スルホン酸塩基、燐酸塩基および/または硼酸塩基であり、そのスルホン酸塩基、燐酸塩基および/または硼酸塩基の対イオンが水素、アルカリ金属、無機塩基および/または有機アミンである。

18. 前記式(1)におけるnが0～10であり、mが1～5であることを特徴とする前記17.に記載のインクジェット記録用インク。

19. 前記式(1)に示される化合物の平均分子量が2000以下であることを特徴とする前記17.または18.に記載のインクジェット記録用インク。

20. 前記アセチレングリコール系界面活性剤を5重量%以下含有するとともに、前記式(1)で示される化合物とアセチレングリコール系界面活性剤との比が1:0～1:3であることを特徴とする前記17.～19.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

21. 前記グリコールエーテル類が、(ジ)プロピレングリコールブチルエーテルモノブチルエーテルであり、前記グリコールエーテル類を10重量%以下含有し、前記式(1)で示される化合物と前記グリコールエーテル類との重量比が1:0～1:10であることを特徴とする前記17.～20.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

22. 前記グリコールエーテル類が、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルであり、前記グリコールエーテル類を20重量%以下含有し、前記式(1)で示される化合物と前記グリコールエーテル類との重量比が1:0～1:10であることを特徴とする前記17.～20.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

23. 前記式(1)で示される化合物と前記1,2-アルキレングリコールとの重量比が1:0～1:10であることを特徴とする前記17.～22.のい

ずれかに記載のインクジェット記録用インク。

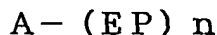
24. 前記多価アルコールが、炭素数3～12のアルキルジオールおよび／または炭素数3～12のアルキルトリオールであることを特徴とする前記17.～23.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

25. 前記1.～24.のいずれかに記載のインクジェット記録用インクにおいて、グリセリンをさらに含んでなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

26. 前記25.に記載のインクジェット記録用インクにおいて、糖をさらに含んでなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

27. 前記24.または25.に記載のインクジェット記録用インクにおいて、下記式(2)で示される化合物をさらに含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

式(2)



Aはグリセリン骨格、EPはエチレンオキシ基(末端OH)および／またはプロピレンオキシ基(末端OH)を示すが、OH基である場合もある。また、nはくり返し単位。

28. 前記式(2)におけるnが0.5～10であることを特徴とする前記27.に記載のインクジェット記録用インク。

29. 前記式(2)で示される化合物の平均分子量が、1000以下であることを特徴とする前記27.または28.に記載のインクジェット記録用インク。

30. 前記糖のうち80重量%以上が、炭素数12以下のアルドース、ケトースおよび／または糖アルコールであることを特徴とする前記26.～29.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

31. 前記染料が、水に不溶もしくは難溶の染料であることを特徴とする前記1.～30.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

32. 前記顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤の添加量が

0.5重量%～30重量%であることを特徴とする前記1.～31.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

33. 前記着色剤が、顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤であって、前記ポリマーの含有量が、前記着色剤の全量に対して10重量%以上であることを特徴とする前記1.～31.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

34. 前記顔料および／または染料を包含するポリマーが、ビニルポリマー、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマーおよび含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた1種以上を主成分とすることを特徴とする前記1.～前記33.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

35. 前記顔料および／または染料を包含するポリマーが、重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体であることを特徴とする前記1.～34.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

36. 前記顔料および／または染料を重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体で包含した着色剤が、該重合性基を有する分散剤によって顔料および／または染料を水に分散させた後に、前記共重合性モノマーと重合開始剤とを添加して重合させることにより得られたものであることを特徴とする前記1.～35.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

37. 前記共重合性モノマーが、構造中に不飽和基を有する化合物であることを特徴とする前記35.または36.に記載のインクジェット記録用インク。

38. 前記不飽和基が、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基およびプロベニル基からなる群から選択されたものであることを特徴とする前記37.に記載のインクジェット記録用インク。

39. 前記共重合性モノマーが、電子受容性モノマーであることを特徴とする前記35.～38.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

40. 前記共重合性モノマーが、フマル酸ジエステル類、マレイン酸ジエステル類、マレイミド類およびシアン化ビニリデンからなる群から選択されたものであることを特徴とする前記35.～39.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

41. 前記顔料および／または染料を包含するポリマーが、架橋構造を有するポリマーであることを特徴とする前記1.～33.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

42. 前記顔料および／または染料を架橋構造を有するポリマーで包含した着色剤が、架橋反応性基と親水性基とを有する重合体および架橋剤を少なくとも含む有機相を水相と接触させ転相乳化させることによって顔料および／または染料を該重合体で包含し、次いで、該重合体と架橋剤との架橋反応をおこなうことによって得られたものであることを特徴とする前記41.に記載のインクジェット記録用インク。

43. 前記架橋反応性基と親水性基とを有する重合体が、ビニル系重合体、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系重合体、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマーおよびエポキシ系樹脂からなる群から選ばれた1種以上を主成分とすることを特徴とする前記41.または42.に記載のインクジェット記録用インク。

44. 前記架橋反応性基と親水性基とを有する重合体の親水性基が、スルホン基、スルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、およびこれらの塩ならびに第4級アンモニウム塩からなる群から選択されたことを特徴とする前記41.～43.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

45. 前記架橋反応性基と親水性基とを有する重合体の架橋反応性基が、グリシジル基、イソシアネート基、水酸基、不飽和炭化水素基からなる群から選択されたことを特徴とする前記41.～44.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

46. 前記不飽和炭化水素基がビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されたことを特徴とする前記45.に記載のインクジェット記録用インク。

47. 前記架橋剤が、前記架橋反応性基と親水性基とを有する重合体の架橋反応性基と反応しうる官能基を分子中に少なくとも2個以上有するものであることを特徴とする前記42.～46.のいずれかに記載のインクジェット記録用イン

ク。

48. 前記架橋剤の官能基が、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、グリシジル基、イソシアネート基、N-メチロール基、N-メチロールエーテル基、不飽和炭化水素基からなる群から選択されたことを特徴とする前記42.~47.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

49. 前記不飽和炭化水素基が、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されたことを特徴とする前記48.に記載のインクジェット記録用インク。

50. 前記架橋剤が、前記架橋反応性基と親水性基とを有する重合体に対して重量比で0.01~0.1であることを特徴とする前記42.~49.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

51. 前記有機相に反応性界面活性剤が含まれたことを特徴とする前記42.~50.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

52. 前記架橋構造を有する重合体が、重合性基を有する分散剤と架橋性モノマーとの重合体である、前記41.に記載のインクジェット記録用インク。

53. 前記架橋構造を有するポリマーで顔料および/または染料を包含した着色剤が、重合性基を有する分散剤によって顔料および/または染料を水に分散させた後に、少なくとも架橋性モノマーと重合開始剤とを添加して重合させることにより得られたものであることを特徴とする前記41.または前記52.に記載のインクジェット記録用インク。

54. 前記重合性基を有する分散剤が、分子構造中に重合性基と疎水性基と親水性基とを少なくとも含んだ重合性界面活性剤であることを特徴とする前記35.~40., 52.~53.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

55. 前記重合性界面活性剤の重合性基が、不飽和炭化水素基であることを特徴とする前記54.に記載のインクジェット記録用インク。

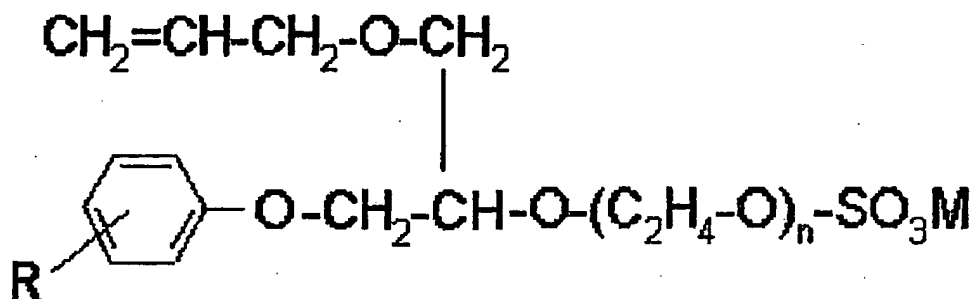
56. 前記不飽和炭化水素基が、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基およびビニレン基からなる群から選ばれたことを特徴とする前記55.に記載のインクジェット記録用インク。

57. 前記重合性界面活性剤の親水性基が、スルホン基、スルホン酸基、カ

ルポキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基、およびこれらの塩ならびに第4級アンモニウム塩からなる群から選択されたことを特徴とする前記54.～56.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

58. 前記重合性界面活性剤が、下記の式(I)で表される化合物であることを特徴とする前記54.～57.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

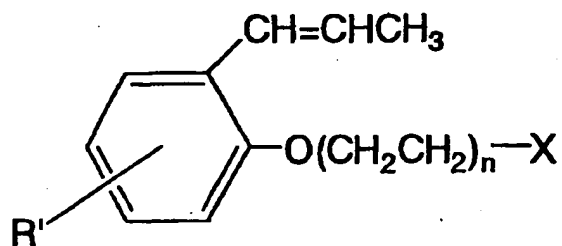
(I)



[上式中、Rは水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を表し、nは2～20の数を表し、Mはアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す]

59. 前記重合性界面活性剤が、下記の式(II)で表される化合物であることを特徴とする前記54.～57.のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(II)



$\text{X}; -\text{SO}_3\text{M}, -\text{H}$

[上式中、 $\text{R}'$  は水素原子または炭素数 1～12 の炭化水素基を表し、 $n$  は 2～20 の数を表し、 $\text{M}$  はアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す]

60. 前記顔料および／または染料を包含するポリマーの溶解性パラメータが  $11 \sim 14 \text{ cal/cm}^3$  の範囲であり、かつ、液性成分の溶解度パラメータと前記ポリマーの溶解性パラメータとの差が  $1.0 \text{ cal/cm}^3$  以上であることを特徴とする前記 1.～59. に記載のインクジェット記録用インク。

61. 前記顔料および／または染料を包含するポリマーの酸価が、 $20 \sim 200 \text{ KOHmg/g}$  であることを特徴とする前記 1.～60. のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

62. 前記顔料および／または染料を包含するポリマーのガラス転移温度が、 $25^\circ\text{C}$  以下であることを特徴とする前記 1.～61. のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

63. 前記顔料および／または染料を包含するポリマーの成膜温度が、 $25^\circ\text{C}$  以下であることを特徴とする前記 1.～62. のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

64. 前記顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤に水難溶性物質が含有されたことを特徴とする前記 1.～63. のいずれかにインクジェット記録用インク。

65. 前記水難溶性物質の水に対する溶解度が 10 重量%以下であることを



特徴とする前記 6 4. に記載のインクジェット記録用インク。

6 6. 前記 6 5. のいずれかに記載のインクジェット記録用インクにおいて、防腐剤と金属イオン捕獲剤と防錆剤とを含有し、該防腐剤がアルキルイソチアゾロン、クロルアルキルイソチアゾロン、ベンズイソチアゾロン、プロモニトロアルコール、オキサゾリジン系化合物およびクロルキシレノールからなる群から選択された 1 種以上の化合物であり、該金属イオン捕獲剤がエチレンジアミン酢酸塩であり、該防錆剤がジシクロヘキシルアンモニウムニトラートおよび／またはベンゾトリアゾールであることを特徴とするインクジェット記録用インク。

6 7. 前記防腐剤の添加量 (A) が 0. 0 1 重量%～0. 1 重量%であり、前記金属イオン捕獲剤の添加量 (B) が 0. 0 1 重量%～0. 5 重量%であり、前記防錆剤の添加量 (C) が 0. 0 1 重量%～0. 2 重量%であり、A+B+C が 0. 0 3 重量%～0. 8 重量%であることを特徴とする前記 6 6. に記載のインクジェット記録用インク。

6 8. 表面張力が 2 5 mN/m～4 5 mN/m の範囲となるように構成されたことを特徴とする前記 1. ～6 7. のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

6 9. 前記 1. ～6 8. のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを複数具備することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

7 0. インクの液滴を吐出して、該液滴を記録媒体に付着させて印刷を行う記録方法であって、前記 1. ～6 8. のいずれかに記載のインクジェット記録用インクおよび／または前記 6 9. に記載のインクジェット記録用インクセットを用いることを特徴とする記録方法。

7 1. 前記 7 0. に記載された記録方法によって印刷されたことを特徴とする記録物。

7 2. 電気信号に基づいて振動可能な電歪素子が搭載されるとともに、前記電歪素子の振動によって、前記 1. ～前記 6 8. のいずれかに記載のインクジェット記録用インク、又は、前記 6 9. に記載のインクセットが具備するインクを吐出できるように構成されたことを特徴とするインクジェット記録装置。

### ＜発明を実施するための最良の形態＞

本発明のインクジェット記録用インク（単に、“インク”ともいう）は、顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤と水とを含有するとともに、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および1，2-アルキレングリコールからなる群から選択された1種以上の化合物を含有することを特徴としている。

ここで、インクジェット記録用インクは、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および1，2-アルキレングリコールからなる群から選択された1種以上の化合物の含有量が、0.5重量%～30重量%となるように構成されるのが好ましい。0.5重量%未満では浸透性向上の効果が不十分となりやすく、印字品質が向上しにくくなる。一方、30重量%を超えると粘度上昇により使いづらくなり、それ以上添加しても印字品質向上の効果が認められない傾向にある。より好ましくは1重量%～15重量%である。

特に、本発明のインクは、顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤と水とを含有するとともに、アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物と、グリコールエーテル類および1，2-アルキレングリコールからなる群から選択された1種以上の化合物とを含有するのが好ましい。

また、インクジェット記録用インクは、アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物を5重量%以下含有するのが好ましい。5重量%を超えると印字品質の効果が頭打ちであり、添加しても粘度が上昇して使いづらくなり、ヘッドの先端にインクが付着しやすくなり、印字が乱れやすくなる。より好ましい添加量は0.1重量%～2重量%である。

また、インクジェット記録用インクとして、アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物を5重量%以下含有するとともに、グリコールエーテル類および1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された1種以上の化合物を1重量%以上含有する形態を好ましく挙げることができる。

アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤は、少量で浸透性を向上させる効果がある。よって、この理由により、アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物がインク中に0.5重量%以下含有される場合にあっては、グリコールエーテル類および1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された1種以上の化合物がインク中に1重量%以上含有されるのが、印字品質向上の観点から好ましい。

また、インクジェット記録用インクが、アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物を0.5重量%以上含有するときは、印字品質の観点から、該化合物と前記1, 2-アルキレングリコールとの重量比が1:0~1:10となるようにするのが好ましい。1, 2-アルキレングリコールの添加量が、アセチレングリコール系界面活性剤および/またはアセチレンアルコール系界面活性剤の10倍を超えると印字品質の向上効果が頭打ちとなる傾向となるだけでなく、逆にインクの粘度上昇の弊害が生じやすくなる。

アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物としては、印字品質向上の観点から、2, 4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、並びに、該2, 4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール、該2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールおよび該3, 6-ジメチ

ル-4-オクチン-3, 6-ジオールのそれぞれに対してエチレンオキシ基および/またはプロピレンオキシ基が平均で30個以下付加したもの、からなる群から選択された1種以上の化合物を好適に挙げることができる。

ここで、2, 4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールおよび3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオールのそれぞれに対してエチレンオキシ基および/またはプロピレンオキシ基が付加したものに関して、エチレンオキシ基および/またはプロピレンオキシ基の付加量が平均で30個を超えると、インクの泡立ちが激しくなり、印字品質の向上の効果が低くなる傾向となるので、30個以下が好ましい。

また、アセチレンアルコール系界面活性剤を使用する際に、溶解助剤を使用することもできる。溶解助剤としては、好ましくは、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンが挙げられる。

グリコールエーテル類としては、ジエチレングリコールモノ（炭素数1～8のアルキル）エーテル、トリエチレングリコールモノ（炭素数1～8のアルキル）エーテル、プロピレングリコールモノ（炭素数1～6のアルキル）エーテル、ジプロピレングリコールモノ（炭素数1～6のアルキル）エーテルを挙げることができ、これらを1種または2種以上の混合物として使用できる。

具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*i*s-o-プロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル (DEGmME)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル (DEGmEE)、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル (DEGmPE)、ジエチレングリコールモノ-*i*s-o-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (DEGmBE)、ジエチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル (DEGmPeE)、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル (DEGmHE)、ジエチレングリコールモノ

ノヘブチルエーテル (DEGmHpE)、ジエチレングリコールモノオクチルチルエーテル (DEGmOE)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル (TEGmME)、トリエチレングリコールモノエチルエーテル (TEGmEE)、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル (TEGmPE)、トリエチレングリコールモノブチルエーテル (TEGmBE)、トリエチレングリコールモノペンチルエーテル (TEGmPeE)、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル (TEGmHE)、トリエチレングリコールモノヘブチルエーテル (TEGmHpE)、トリエチレングリコールモノオクチルチルエーテル (TRGmOE)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGmME)、プロピレングリコールモノエチルエーテル (PGmEE)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル (PGmPE)、プロピレングリコールモノ*i*so-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル (PGmBE)、プロピレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノペンチルエーテル (PGmPeE)、プロピレングリコールモノヘキシルエーテル (PGmHE)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (DPGmME)、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル (DPGmEE)、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル (DPGmPE)、ジプロピレングリコールモノ*i*so-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル (DPGmBE)、ジプロピレングリコールモノペンチルエーテル (DPGmPeE)、ジプロピレングリコールモノヘキシルエーテル (DPGmHE) などを挙げることができるが、アルキル基が大きくなると疎水性が高くなるのでメチル、エチル、プロピル、ブチルが普通紙での印字品質を良好にするためには好適である。

特に、グリコールエーテル類は、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルおよび/または(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルであることが好ましい。

ここで(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルとは、プロピレングリコールモノブチルエーテル (PGmBE) (溶解度パラメーター $\delta=8.9$ ) および/またはジプロピレングリコールモノブチルエーテル (DPGmBE) ( $\delta=8.$

2) のことをいう。また、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルとは、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(DEGmBE) ( $\delta = 8.96$ ) および/またはトリエチレングリコールモノブチルエーテル(TEGmBE) ( $\delta = 8.86$ ) のことをいう。

インクジェット記録用インクとしてふさわしい浸透性とするために、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルは、インク中に10%重量以下含有されるのが好ましい。10重量%を超えると印字品質向上の効果が頭打となるだけでなく、逆に粘度上昇の弊害が生じやすくなる傾向となる。また、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルは水溶性がさほど高くないので、インク中の添加量が10重量%を超えると、溶解助剤の添加が必要になる傾向となる。より好ましくは0.5重量%~5重量%である。

また、インクジェット記録用インクが、アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物を0.5重量%以上含有するときは、印字品質の観点から、該化合物と(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルとの重量比が1:0~1:10となるようにするのが好ましい。(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルが、アセチレングリコール系界面活性剤および/またはアセチレンアルコール系界面活性剤の10倍を超えると印字品質の向上効果が頭打ちとなる傾向にあり、それ以上添加しても効果が低く、逆に粘度上昇の弊害が生じやすくなる。

インクジェット記録用インクとしてふさわしい浸透性とするために、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルは、インク中に20%重量以下含有されるのが好ましい。20重量%を超えると印字品質向上の効果が頭打となるばかりでなく、逆に粘度上昇の弊害が生じやすくなる傾向となる。より好ましくは0.5重量%~10重量%である。

また、インクジェット記録用インクが、アセチレングリコール系界面活性剤お

よびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物を0.5重量%以上含有するときには、印字品質の観点から、該化合物とジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルとの重量比が1:0~1:10とするのが好ましい。ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルは、アセチレングリコール系界面活性剤の溶解性を向上させること、および印字品質の向上に役立つが、10倍を超える添加量ではそれらの効果が頭打ちになる傾向にあり、インクジェット記録用インクとしては使用しにくくなる。

1, 2-アルキレングリコールとしては、1, 2-(炭素数4~10のアルキル)ジオールを挙げることができる。

インクジェット記録用インクとしてふさわしい浸透性とするために、炭素数4~10の1, 2-アルキレングリコールが、インク中に15重量%以下含有されるのが好ましい。1, 2-アルキレングリコールの中で炭素数が3以下のものは浸透性の向上の効果が低い。一方、炭素数が10を超えると水溶性が低いので本発明のような水溶性インクには使用しづらく、オキシエチレン鎖を付加した構造やスルホン酸基、リン酸基などの水溶性基を導入する必要性が生じる。なお、炭素数が4以上であれば、前記した水溶性基が導入された構造の1, 2-アルキレングリコール誘導体で炭素数は30以下ものを好適に使用することもできる。

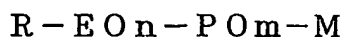
炭素数4~10の1, 2-アルキレングリコールは、インク中に15重量%以下含有されるのが好ましい。15重量%を超えると浸透性の向上が頭打ちとなり、印字品質の向上の効果が低くなる傾向となるだけでなく、逆に粘度上昇の弊害が生じやすくなる傾向となる。

1, 2-アルキレングリコールとしては、1, 2-ブタンジオール(1, 2-BD)、1, 2-ペンタンジオール(1, 2-PeD)、1, 2-ヘキサンジオール(1, 2-HD)、1, 2-オクタンジオール、1, 2-デカンジオール等を挙げることができ、1, 2-アルキレングリコールとしてそのまま用いて効果が高いのは、1, 2-ペンタンジオールおよび/または1, 2-ヘキサンジオールである。

1, 2-ペンタンジオールは、インク中に3重量%～15重量%含有されるのが特に好ましい。3%重量未満のものは浸透性の向上の効果が低くなる傾向となる。また、1, 2-ヘキサジオールは、0.5重量%～10重量%含有されるのが特に好ましい。0.5%未満のものは浸透性の向上の効果が低くなる傾向となる。

また、本発明のインクジェット記録用インクは、多価アルコールおよび下記式(1)で示される化合物からなる群から選択される1種以上の化合物をさらに含有するのが好ましく、これにより、特に、分散安定性および吐出安定性を向上させることができる。

式(1)



Rは、炭素数4～12のアルカノール基、シクロアルカノール基、フェノール基、および/またはナフトール基であり、直鎖および/またはその他の異性体である。EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基を示し、nおよびmは繰り返し単位であって系全体での平均値を示す。EOとPOは分子中に存在することを示していて順序は関係ない。Mは、水素原子、スルホン酸塩基、燐酸塩基および/または硼酸塩基であり、そのスルホン酸塩基、燐酸塩基および/または硼酸塩基の対イオンが水素、アルカリ金属、無機塩基および/または有機アミンである。

前述の式(1)のMに関して、前記アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等を、前記無機塩としては、アンモニアを、前記有機アミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、モノ-*s*-ブタノールアミン等を用いることができる。



前述の式(1)において、 $n$ が0～10であり、 $m$ が1～5であることが好ましい。 $m$ および $n$ はインク系中の平均値を示すため各分子は分子量の分布をもっているものを前提とするが、単分散でもよい。

これらの式(1)で示される化合物は、アルコールを出発原料として、アルカリ等の雰囲気下でエチレンオキシドやプロピレンオキシドを目標量付加する方法やアルコールに(モノ、ジ、トリ...)プロピレングリコールや(モノ、ジ、トリ...)エチレングリコールを脱水付加することによって形成するので、通常は単分散ではないが蒸留などのプロセスを経て単分散として用いることは何ら問題ない。しかし、残留アルコールのインク中含有量は、1重量%以下が好ましい。1重量%を超えるとヘッドのノズル面でのぬれが発生して印字劣化を生じやすくなったり、アルコール臭の発生などの課題も生じてくる。

前述の式(1)で示される化合物の平均分子量は、2000以下であるのが好ましい。平均分子量が2000を超えると浸透効果の低下、インク粘度の上昇等の弊害が生じやすくなる。より好ましくは1000以下、さらに好ましくは500以下である。

また、インクジェット記録用インクが、アセチレングリコール系界面活性剤を5重量%以下含有するときには、印字品質の観点から、前記式(1)で示される化合物とアセチレングリコール系界面活性剤との比が1:0.1～1:3であるのが好ましい。ここで、アセチレングリコール系界面活性剤の例としてはエアープロダクツ社(米国)のサーフィノールシリーズ、日信化学工業のオルフィンシリーズがある。

式(1)で示される化合物の好ましい添加量は、インク中に0.5重量%～30重量%である。

また、インクジェット記録用インクは、グリコールエーテル類として、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルを10重量%以下含有するときは、式

(1) で示される化合物とグリコールエーテル類との重量比が 1 : 0.1 ~ 1 : 10 であるのが好ましい。

また、インクジェット記録用インクは、グリコールエーテル類として、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルを 20 重量%以下含有するときは、式(1)で示される化合物とグリコールエーテル類との重量比が 1 : 0.1 ~ 1 : 10 であるのが好ましい。

また、インクジェット記録用インクは、式(1)で示される化合物と 1, 2-アルキレングリコールとの重量比が 1 : 0.1 ~ 1 : 10 であるのが好ましい。

また、前記多価アルコールとしては、炭素数 3 ~ 12 のアルキルジオールおよび/または炭素数 3 ~ 12 のアルキルトリオールであることが好ましい。具体的には、1, 2-プロパンジオール(1, 2-PD)、1, 3-プロパンジオール(1, 3-PD)、1, 3-ブタンジオール(1, 3-BD)、1, 4-ブタンジオール(1, 4-BD)、2, 3-ペンタンジオール(2, 3-PeD)、1, 5-ペンタンジオール(1, 5-PeD)、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオールなどが市販されている。

本発明に係るインクジェット記録用インクは、糖とグリセリンとをさらに含有するのが好ましい。水溶性で保水効果のあるグリセリンと糖を併用することによって、水分の蒸発の抑制効果が高まるから、ヘッドのノズル先端部での乾燥によるインクの粘度上昇やインクの固化を防止できるため、インクの見詰まりをより確実に防止することができ(見詰まり信頼性を向上でき)、長期にわたって良好な吐出安定性を確保することができる。

本発明に用いることができる糖としては、単糖類、少糖類、多糖類、あるいは配糖類などが挙げられる。

この場合、糖としては、単糖類、少糖類、多糖類あるいは配糖体などが挙げら

れ、アルデヒド型、ケトン型あるいは糖アルコール型がある。具体的にはエリトロース、トレオース、エリスルロース、エリスリトール、アラビノース、キシロース、リブロース、キシルロース、キシリトール、グルコース、マンノース、ガラクトース、タロース、フラクトース、ブシコース、タガトース、ソルボース、ソルビトール、マンニトール、トレハロース、コージビオース、ニグロース、マルトース、イソマルトース、イソトレハロース、ソフォロース、ラミナリビオース、セロビオース、ゲンチビオース、マルチデキストリン、直鎖オリゴ糖、イソマルトオリゴ糖、異性化糖、ゲンチオリゴ糖、ポリデキストロース、マルチトール、フラクトオリゴ糖、バラチノース、バラチノースオリゴ糖、乳化オリゴ糖、ラクチトール、ラクツロース、ラクトシュクロース、ガラクトオリゴ糖、大豆オリゴ糖、キシロオリゴ糖、キチン・キトサンオリゴ糖、ヘクチンオリゴ糖、アガロオリゴ糖、イヌロオリゴ糖、バラニチット、還元水飴、カラギーナン、アルギン酸、プルラン、キサンタンガム、ジェランガム、カードランあるいはポリデキストロースなどが挙げられる。これらの糖類の中で分子量が大きいものは粘度が高くなり添加量が制限されるため、分子量の比較的小さい単糖類や二糖類が好ましい。多糖類の添加量が多くなると、粘度が高くなるので好ましくない。

よって、糖のうち80重量%以上は、炭素数12以下のアルドース、ケトースおよび／または糖アルコールであるのが好ましい。

本発明において特に好ましく使用される糖類には、グルコース、マンノース、マルチトール、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、エリスリトール、マルトトリオース、イソマルトオリゴ糖、マンニトール、ソルビトール、フラクトース、キシリトールが挙げられる。本発明において用いられる上記の糖類の添加量は0.05重量%以上で30重量%以下が良く、より好ましくは、3重量%～20重量%である。0.05重量%未満ではヘッドのノズル先端部でインクが乾燥して詰まる現象、いわゆる目詰まり現象を回復させる効果が小さく、また30重量%を超えるとインクの粘度が高くなるため、吐出不良等の吐出安定性に問題が生じるので好ましくない。

また、本発明に係るインクジェット記録用インクは、グリセリンと、糖および下記式(2)で示される化合物からなる群から選択される1種以上の化合物とをさらに含有するのが好ましく、これにより、特に、画像の発色性を高めることができるので、より印字品質を向上させることができる。また、ヘッド中でインクが目詰まりを起こすのをより確実に防止できる(目詰まり信頼性を向上できる)。

式(2)



Aはグリセリン骨格、EPはエチレンオキシ基(末端OH)および/またはプロピレンオキシ基(末端OH)を示すが、OH基である場合もある。また、nはくり返し単位。

ここで、前述の式(2)におけるnは、0.5~10であるのが好ましい。nが、0.5未満では印字品質の向上効果が低く、10を超えると粘度上昇などの弊害が生じる。しかし、前述の糖類と併用する場合は、添加量にもよるがこの範囲に限定されず、0.5未満でもよく、10を超え30以下でもよい。

さらに、前述の式(2)におけるnによる繰返し単位(EP)がエチレンオキシ基および/またはプロピレンオキシ基であって、分子量の分布を持っていることが好ましい。(EP)はエチレンオキシおよび/またはプロピレンオキシが好ましく、特に低粘度が必要なときはエチレンオキシを用い、比較的高粘度が必要なときはプロピレンオキシが好ましく、これらの量を適宜選択することができる。また、これらの添加剤はインクの吐出安定性が向上するので好ましい。

また、前述の式(2)で示される化合物の平均分子量は、1000以下であることが好ましい。平均分子量が1000を超えると、目詰まり信頼性を確実に向上させにくくなる。また、分子量分布の程度は、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が1.5以上であることが好ましいが、1.5未満を否定する

ものではない。

本発明において用いられる染料は、水に不溶もしくは難溶の染料が好ましく用いられる。本発明の着色剤においては、特に具体的には、例えば、油溶性染料、塩基性染料、分散染料、建染染料、硫化染料、有機溶剤溶解染料、反応染料などが挙げられる。

本発明において用いられる顔料は、特に限定されず、無機顔料および有機顔料のいずれも使用することができる。無機顔料としては、銅酸化物、鉄酸化物、酸化チタン等の金属類、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック類等が使用できる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む。）、多環式顔料（フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキササン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラノン顔料など）、染料キレート（塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどが使用できる。

黒インク用の顔料としては、鉄酸化物であるC. I. ピグメントブラック11を、カーボンブラックであるC. I. ピグメントブラック7を、アニリンブラックであるC. I. ピグメントブラック1をそれぞれ挙げることができ、更に詳しくは、以下のカーボンブラックが例示される。すなわち、三菱化学製のNo.2300, No.900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8, MA100, No2200B等が、コロンビア社製のRaven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, Raven700等が、キャボット社製のRegal 400R, Regal 330R, Regal 1660R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400等が、デグッサ社製のColor Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special

Black 4 等が使用できる。

更にイエローインクに使用される顔料としては、C. I. ピグメントイエロー 1 (ファストイエローG)、2、3、12 (ジスアゾイエローAAA)、13、14、16、17、24、34、35、37、42 (黄色酸化鉄)、53、55、73、74、75、81、83 (ジスアゾイエローHR)、93、95、97、98、100、101、104、108、109、110、114、117、120、128、129、138、151、153、154、

マゼンタインクに使用される顔料としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、5、7、12、17、22 (ブリリアントファーストスカーレット)、23、31、38、48 (Ca)、48 (Mn)、48:2 (パーマネントレッド2B (Ba)), 48:2 (パーマネントレッド2B (Ca)), 48:3 (パーマネントレッド2B (Sr)), 48:4 (パーマネントレッド2B (Mn)), 49:1、52:2、53:1、57 (Ca)、57:1 (ブリリアントカーミン6B)、60:1、63:1、63:2、64:1、81 (ローダミン6Gレーキ)、83、88、101 (べんがら)、104、105、106、108 (カドミウムレッド)、112、114、122 (キナクリドンマゼンタ)、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、184、185、190、193、202、209、219、

シアンインクに使用される顔料としては、C. I. ピグメントブルー1、2、3、15 (フタロシアニンプルーR)、15:1、15:2、15:3 (フタロシアニンプルーG)、15:4、15:6 (フタロシアニンプルーE)、15:34、16、17:1、22、56、60、63、C. I. Vat Blue 4、C. I. Vat Blue 60、

グリーンインクに使用される顔料としては、C. I. ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36、  
等を挙げることができる。

また、顔料の粒経は好ましくは0.5  $\mu\text{m}$ 以下の粒子からなる顔料を、より好ましくは0.01~0.15  $\mu\text{m}$ の粒子からなる顔料が好ましい。

これらの顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤の添加量は、0.5重量％～30重量％が好ましく、1.0重量％～12重量％が特に好ましい。0.5重量％以下の添加量では、印字濃度を確保しにくくなり、また30重量％以上の添加量では、インクの粘度増加や粘度特性に構造粘性が生じ、吐出安定性が悪くなる傾向となる。

また、顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤に関して、ポリマーの含有量は、着色剤の全量に対して10重量％以上であることが好ましい。より好ましくは、20重量％以上、さらに好ましくは30重量％以上である。10重量％以上であることによって、特に、目詰まり回復性が良好となり、また、カラーインク（シアンインク、マゼンタインク、イエローインクなど）の場合には、OHP等の透明シートに対するカラーの透明性がさらに良好となる。

着色剤中のポリマーの含有量が、10重量％未満であると、前述したアセチレンアルコール系界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤、グリコールエーテル、多価アルコール、上記式（2）で示す物質が、ポリマーを部分的に膨潤することがあり、その場合にポリマーが顔料から剥がれ易くなり、インクの増粘が見られることがある。

以下、顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤について具体的に説明する。なお、本発明における包含とは、顔料および／または染料を重合体（ポリマー）で完全に包み込んだ状態をいう。

前述の顔料および／または染料を包含するポリマーは、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン等のビニルポリマー（ビニル系重合体）、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマーおよび含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた1種以上を主成分とするのが好ましい。

通常の顔料（ポリマーで包含されていない）を分散剤によって水中に分散させた分散液に、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および1,2-アルキレングリコールからなる群

から選択される化合物を添加すると、顔料表面において、分散剤が脱離しやすくなり、場合によっては脱離した分散剤のかわりに該化合物が吸着することもある。その結果、顔料から脱離した分散剤によって、印字が乱れるという現象を生じ易い。しかし、顔料および／または染料を包含するポリマーとして特に前掲のポリマーを用いれば、ポリマーが安定に着色剤を包含できることから、前記の現象は起りにくいので、顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤をインク組成物の着色剤として用いることによって、安定な吐出が得られ、良好な画像を得ることができる。

本発明の特に好ましい態様においては、上記のポリマーは、二重結合としてアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基あるいはアリル基を有するモノマーやオリゴマー類が、重合開始剤を使用する公知の重合法に従って、重合されたものを好適に用いることができる。

ここで、モノマーとしては、例えば、スチレン、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ブチルメタクリレート、 $(\alpha, 2, 3$ または $4)$ −アルキルスチレン、 $(\alpha, 2, 3$ または $4)$ −アルコキシスチレン、 $3, 4$ −ジメチルスチレン、 $\alpha$ −フェニルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノ（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、 $N, N$ −ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、 $N, N$ −ジメチルアクリルアミド、 $N$ −イソプロピルアクリルアミド、 $N, N$ −ジエチルアクリルアミド、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、その他のアルキル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のジエチレングリコールまたはポリエチレングリコールの（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、含フッ素、含塩素または含珪素（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、マレイン酸アミド、（メタ）アクリル酸等の1官能の他に架橋構造を導入する場合は（モノ、ジ、トリ、テトラ、ポ



リ) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオールおよび1, 10-デカンジオール等の (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、グリセリン (ジ、トリ) (メタ) アクリレート、ビスフェノールAまたはビスフェノールFのエチレンオキシド付加物のジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等のアクリル基やメタクリル基を有する化合物を用いることができる。

重合開始剤は、過硫酸カリウムや過硫酸アンモニウム他に、過硫酸水素やアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジブチル、過酢酸、クメンヒドロパーオキシド、 $\alpha$ -ブチルヒドロキシパーオキシド、パラメンタンヒドロキシパーオキシドなどラジカル重合に用いられる一般的な開始剤を用いることができるが、水溶性の重合開始剤が好ましく用いられる。

このようなポリマーによって顔料および/または染料を包含する方法としては、先ず、転相乳化法、酸折法、強制乳化法を挙げることができる。

転相乳化法の具体例としては、一部の酸基が塩基で中和された自己水分散性樹脂 (自己水分散性ポリマー) を有機溶媒に溶解し、この溶液に顔料および/または染料を分散または溶解して得た着色樹脂溶液と、水を必須成分とする水性媒体とを混合することによって転相乳化を行う方法が知られている。転相乳化時において上記樹脂で顔料および/または染料を包含した着色剤の粒子が発生するので、引き続き、有機溶媒を水性媒体より除去することによって、顔料および/または染料を包含した着色剤を好適に得ることができる。ここで、自己水分散性樹脂としては、酸価が20~200 KOHmg/gのスチレン、置換スチレン、(メタ) アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマーと(メタ) アクリル酸との共重合体を好適に例示することができる。

また、転相乳化法の別の具体例としては、ポリエステルを顔料および/または

染料と共にケトン系溶剤に添加し、このケトン系溶液に中和剤を加えることによってポリエステル中のカルボキシル基をイオン化した後に、水を加えて転相乳化する方法が知られており、この混合溶液からケトン系溶剤を留去することによって、ポリエステルで顔料および／または染料を包含した着色剤を好適に得ることができる。

酸折法としては、“塩基性化合物を用いて中和されたカルボキシル基を有する樹脂(ポリマー)”によって微分散された顔料および／または染料の水性分散体に、酸性化合物を添加することによって、水性分散体のpHを中性または酸性にし、これによって樹脂を疎水性化させて、樹脂を顔料に強く固着させる方法を挙げることができる。次いで、水性分散体に塩基性化合物を添加し、樹脂のカルボキシル基を再び中和させることによって、樹脂(ポリマー)で顔料および／または染料を包含した着色剤の水性分散体を好適に得ることができる。

また、強制乳化法としては、有機溶媒中に、共重合成分としてシリコンマクロマーを有するビニル系ポリマーと、顔料および／または染料とを添加し、得られた溶液または分散液に、中和剤を加えてビニル系ポリマー中の塩生成基をイオン化した後に、水を加えて乳化する方法が知られており、次いで、有機溶媒を留去することにより、ポリマーで顔料および／または染料を包含した着色剤を好適に得ることができる。

また、顔料および／または染料を包含するポリマーとしては、特に、後に詳述する重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体を挙げることができる。顔料および／または染料を重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体で包含した着色剤は、重合性基を有する分散剤によって顔料および／または染料を水に分散させた後に、共重合性モノマーと重合開始剤とを添加して重合させることにより好適に得られる。

インクジェット記録用インクとしては粒径が比較的そろっていた方が目詰まり

や吐出の安定性の観点から好ましいので、顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤は、乳化重合法によって製造されることが好ましい。

顔料を用いる場合、その顔料をポリマーで包含した着色剤は、重合性基を有する分散剤で該顔料を分散させた後、その分散剤と共重合可能なモノマー（共重合性モノマー）と重合開始剤とを用いて水中で乳化重合を行なうことによって、得るのが好ましい。

染料をポリマーで包含した着色剤は、油性染料、分散染料、染料、反応染料等の水に不溶もしくは難溶の染料をモノマーに直接溶解し乳化重合で得る方法が好ましい。

乳化重合は、通常の方法を用いることができ、重合は、乳化剤の存在下で水溶性の重合開始剤の熱分解で発生するフリーラジカルで進められる。

前記共重合性モノマーは、構造中に不飽和基を有する化合物であることが好ましく、不飽和基は、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、アクリルアミド基、ビニルアミド基、ビニリデン基、ビニル基からなる群から選ばれたものであることが特に好ましい。

より具体的には、共重合性モノマーとしては、重合性基を有する分散剤と共重合性の高いものであれば何れのものも用いることができ、一般的に用いられるラジカル重合性モノマーが使用できる。ラジカル重合性モノマーとしては、ラジカル重合性基である、ビニル基、アリル基、アクリロイル基またはメタクリロイル基、プロベニル基、アクリルアミド基、ビニルアミド基、ビニリデン基、ビニレン基等の不飽和炭化水素基を分子中に1個以上含むモノマーを挙げることができる。ラジカル重合性モノマーの具体例としては、スチレンおよびメチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、パークロルメチルスチレン、ジヒニルベンゼン等のスチレン誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、ブトキシエチルアクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、フェノキシエチルアクリレート、アクリル酸シクロヘキシル、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、

アクリル酸テトラヒドロフルフリル、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、カプロラク톤アクリレート、グリシジルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブトキシメチルメタクリレート、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、フェノキシエチルメタクリレート、メタクリル酸シクロヘキシル、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、グリセロールメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、カプロラク톤メタクリレート、グリシジルメタクリレート等の単官能メタクリル酸エステル類；アクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、アクリル酸メチルアミノエチル、アクリル酸メチルアミノプロピル、アクリル酸エチルアミノエチル、アクリル酸エチルアミノプロピル、アクリル酸アミノエチルアミド、アクリル酸アミノプロピルアミド、アクリル酸メチルアミノエチルアミド、アクリル酸メチルアミノプロピルアミド、アクリル酸エチルアミノエチルアミド、アクリル酸エチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノプロピル、メタクリル酸エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸アミノエチルアミド、メタクリル酸アミノプロピルアミド、メタクリル酸メチルアミノエチルアミド、メタクリル酸メチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸エチルアミノエチルアミド、メタクリル酸エチルアミノプロピルアミド、アクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、N-メチロールアクリルアミド、アリルアルコール、アリルベンゼン、アリル-3-シクロヘキサンプロピオネート、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン、アリルフェノキシアセテート、アリルフェニルアセテート、ア

リルシクロヘキサン、多価カルボン酸アリル等のアリル化合物；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸およびそれらのエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、N-置換マレイミド、環状オレフィンなどのラジカル重合性基を有するモノマーが挙げられる。

特に共重合性モノマーとしては、親水性基を有するモノマーが好ましく用いられ、カルボキシル基を有するモノマーとして、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。スルホン酸基を有するモノマーとしては、例えば、4-スチレンスルホン酸及びその塩、ビニルスルホン酸及びその塩、スルホエチルアクリレート及びその塩、スルホエチルメタクリレート及びその塩、スルホアルキルアクリレート及びその塩、スルホアルキルメタクリレート及びその塩、スルホプロピルアクリレート及びその塩、スルホプロピルメタクリレート及びその塩、スルホアリールアクリレート及びその塩、スルホアリールメタクリレート及びその塩、ブチルアクリルアミドスルホン酸及びその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩等が挙げられる。また、水酸基を有するモノマーとして、たとえば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、ポリエチレングリコール400アクリレート、ポリエチレングリコール400メタクリレート、N-ヒドロキシエチルアクリレート、N-ヒドロキシエチルメタクリレート等が挙げられる。アミド基を有するモノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸アミノプロピルアミド、メタクリル酸アミノプロピルアミド、アクリル酸アミノエチルアミド、メタクリル酸アミノエチルアミド、ビニルピロリドン等が挙げられる。ホスホン基を有するモノマーとしては、ホスホエチルメタクリレート等が挙げられる。

重合性基を有する分散剤として好ましい式 (I) で表される重合性界面活性剤 (後に詳述する) は、電子供与性の高いモノマーであることから、用いる共重合性モノマーとしては電子受容性の高いモノマーが好ましい。電子受容性の高いモノマーの具体例としては、アクリロニトリル、フマロニトリル、フマール酸ジブチルエステルのようなフマール酸ジエステル類；マレイン酸ジブチルエステルのようなマレイン酸ジエステル類；N-フェニルマレイミドのようなマレイミド類；ならびにシアン化ビニリデンなど；が挙げられる。これらは単独または二種以上の混合物として使用されても良い。

共重合性モノマーの添加量は、重合性基を有する分散剤に対して、2～15モル比程度の範囲が好ましく、より好ましくは3～12モル比程度の範囲が好ましい。2モル比以上の添加量とすることで形成されるカプセル顔料粒子は水性媒体中において分散安定性に優れたものとなる。また、15モル比以下の添加量とすることで、モノマーは重合性基を有する分散剤の吸着層に十分溶解することができ、水に不溶性のポリマーの発生や、相対的にイオン性反発基の量が減少するのを抑制することができるので、インクの分散安定性を高めることができる。

重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体を得るための重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、2,2-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、または4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)などが好適に挙げられる。

また、乳化重合では連鎖移動剤を用いることもできる。例えば、n-ドデシルメルカプタンの他にn-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、キサントゲン類であるジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジスルフィド、あるいはジベンテン、インデン、1,4-シクロヘキサジエン、ジヒドロフラン、キサンテンなどが挙げられる。

顔料および/または染料の水への分散方法は超音波分散、ビーズミル、サンドミル、ロールミルなどによる方法などの分散方法を用いることができる。特に、

顔料を用いる場合においては、ビーズミル、サンドミル、ロールミル等の分散機を使用することは、着色剤の微粒子化が可能なことから好ましい。

また、前記顔料および／または染料を包含するポリマーとしては、架橋構造を有するポリマーを挙げることができる。

本発明に用いられる架橋構造を有する重合体で顔料および／または染料を包含した着色剤は、顔料および／または染料を架橋反応性基と親水性基とを有する重合体（ポリマー）を用いて転相乳化することによって包含し、さらに架橋剤と架橋反応を行うことで得ることができる。

詳しくは、有機溶媒中に、“顔料および／または染料”、架橋反応性基と親水性基とを有する重合体、および架橋剤を添加して得た溶液または分散液に中和剤と必要によっては界面活性剤（界面活性剤は後に詳述する重合性界面活性剤を使用するのが好ましい。）を加えて得た混合液を有機溶媒相とし、有機溶媒相または水のいずれか一方を攪拌しながら、該有機溶媒相に水を投入するか、または、水中に該有機溶媒相を投入することによって転相乳化させて、“顔料および／または染料”を架橋反応性基と親水性基とを有する重合体と架橋剤とからなる有機相で内包させる。この際に、架橋反応を引き起こす触媒は、有機溶媒相と水相の何れに添加してもよいが、かかる触媒が油性のものであれば有機溶媒相に、水性であれば水相に添加するのが好ましい。次いで、架橋反応が起こる所定の温度で所定時間、架橋反応を行った後に、蒸留法や減圧蒸留法等の一般的な方法で有機溶媒を留去して、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤が水相中に分散した分散液を得ることができる。

上記の架橋反応性基と親水性基とを有する重合体としては、架橋反応性基と親水性基とを少なくとも有するものであればよく、例えば、ビニル系重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系重合体、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマー、エポキシ系樹脂、あるいはこれらの混合物であって、

架橋反応性基と親水性基とを有するものを挙げることができる。

前記架橋反応性基と親水性基とを有する重合体の親水性基としては、スルホン基、スルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、およびこれらの塩ならびに第4級アンモニウム塩が挙げられ、これらから選択されるのが好ましい。

前記架橋反応性基と親水性基とを有する重合体の架橋反応性基としては、グリシジル基、イソシアネート基、水酸基、カルボキシル基、不飽和炭化水素基が挙げられ、これらから選択されるのが好ましい。

前記架橋反応性基と親水性基とを有する重合体の不飽和炭化水素基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基が挙げられ、これらから選択されるのが好ましい。

本発明の好ましい態様では、架橋反応性基と親水性基とを有する重合体としては、ビニル系重合体、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合体が用いられる。このような重合体は、スルホン基、スルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、およびこれらの塩ならびに第4級アンモニウム塩からなる群から選ばれる1個以上の親水性基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、グリシジル基、イソシアネート基等の架橋反応性基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、これらのモノマーと共重合し得るモノマーとを、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物やアゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等のアゾ化合物等の重合開始剤の存在下で脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、非プロトン系溶剤などの溶媒中で溶液重合を行うことによって得ることができる。溶液重合の際には、さらに重合連鎖移動剤を添加しても良く、例えば、オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、*n*-ヘキサデシルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*tert*-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィ



ド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタンなどの炭化水素類；及びアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、タービノーレン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、ジベンテン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー（2，4-ジフェニル-4-メチル-1-ベンテンが50重量部以上のものが好ましい）、さらに9，10-ジヒドロアントラセン、1，4-ジヒドロナフタレン、インデン、1，4-シクロヘキサジエン等の不飽和環状炭化水素化合物；キサンテン、2，5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環状化合物等が挙げられる。これらは、単独でも2種以上を組み合わせ使用してもよい。

重合は、通常30～100℃、好ましくは50～80℃で1～10時間行われ、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶剤の種類などにより適宜選定される。また、重合は、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。重合後、反応液から再沈澱、溶剤留去など、公知の方法により共重合体を単離することができる。また、得られた共重合体は、再沈澱を繰り返したり、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法などにより、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。このようにして得られる重合体の重量平均分子量は、色材を包含する容易さと架橋の容易さの観点から、1000～50000が好ましく、さらに好ましくは1000～30000であることが好ましい。

親水性基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、カルボキシル基を有するアクリルモノマーとして、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。スルホン酸基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、スルホエチルメタクリレート、ブチルアクリルアミドスルホン酸、2-アクリル

アミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。ホスホン基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、ホスホエチルメタクリレート等が挙げられる。

架橋反応性基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、ブロックイソシアネート基を有する重合性モノマー、エポキシ基を有するモノマー、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有するモノマー等が挙げられる。ブロックイソシアネート基を有する重合性モノマーとしては、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有する重合性モノマーに公知のブロック剤を付加反応させることによって容易に得ることができる。また、水酸基およびカルボキシル基を有するビニル系共重合体に、イソシアネート基とブロックイソシアネート基とを有する化合物を付加反応することによっても製造することが可能である。エポキシ基を有するモノマーとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、脂環式エポキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマーなどが挙げられる。1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有するモノマーとしては、例えば、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチル(メタ)アクリレート、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチルビニルエーテルなどが挙げられる。

これらのモノマーと共重合し得るモノマーとしては、以下のものが挙げられる。例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-n-プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-t-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-n-オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸エステル；ステアリン酸とグリシジルメタクリレートの付加反応物等の

油脂肪酸とオキシラン構造を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーとの付加反応物；炭素原子数3以上のアルキル基を含むオキシラン化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応物；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -*tert*-ブチルスチレン等のスチレン系モノマー；イタコン酸ベンジルやイタコン酸エチル等のイタコン酸エステル；マレイン酸ジメチルやマレイン酸ジエチル等のマレイン酸エステル；フマル酸ジメチルやフマル酸ジエチル等のフマル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、アクリル酸メチルアミノエチル、アクリル酸メチルアミノプロピル、アクリル酸エチルアミノエチル、アクリル酸エチルアミノプロピル、アクリル酸アミノエチルアミド、アクリル酸アミノプロピルアミド、アクリル酸メチルアミノエチルアミド、アクリル酸メチルアミノプロピルアミド、アクリル酸エチルアミノエチルアミド、アクリル酸エチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノプロピル、メタクリル酸エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸アミノエチルアミド、メタクリル酸アミノプロピルアミド、メタクリル酸メチルアミノエチルアミド、メタクリル酸メチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸エチルアミノエチルアミド、メタクリル酸エチルアミノプロピルアミド、アクリル酸ヒドロキシメチル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、 $N$ -メチロールアクリルアミド、アリルアルコール等が挙げられる。

架橋剤は、架橋反応性基と親水性基とを有する重合体の架橋反応性基と反応して架橋するものであって、前記重合体の架橋反応性基と反応する官能基を分子構造中に少なくとも2個以上有するものが用いられる。前記重合体の架橋反応性基がグリシジル基である場合は、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、 $N$ -メチロ

ール基, N-メチロールエーテル基から選ばれる1種以上の官能基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましく、例えば、エチレンアミン族、N-アミノエチルピペラジン、メタキシレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ポリアミド等の脂肪族アミン類；パラメンタンジアミン、メソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、2-エチル-4-メチルイミダゾール等の環状脂肪族アミン類；メタフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ジシアニジアミド等の芳香族アミン類；無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ナジック酸無水物等の酸無水物類等が挙げられる。架橋反応性基と親水性基とを有する重合体の架橋反応性基がイソシアネート基である場合は、カルボキシル基, 水酸基, アミノ基, メルカプト基から選ばれる1種以上の官能基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましく、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、アルキレンオキサイド共重合ポリオール、エポキシ樹脂変成ポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、縮合系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、含リンポリオール、ハロゲン含有ポリオール等のポリオール類；ポリエーテルポリアミン、ポリテトラメチレンエーテルジアミン、アルキレンオキサイド共重合ポリアミン、エポキシ変成ポリアミン、縮合系ポリエステルポリアミン、ポリカーボネートポリアミン、アクリルポリアミン等のポリアミン類；ポリエーテルポリチオール、ポリテトラメチレンエーテルジチオール、アルキレンオキサイド共重合ポリチオール、エポキシ樹脂変成ポリチオール、ラクトン系ポリエステルポリチオール、縮合系ポリエステルポリチオール、ポリカーボネートジチオール、アクリルポリチオール、ポリブタジエンポリチオール、含リンポリチオール、ハロゲン含有ポリチオール等のポリチオール類等が挙げられる。前記重合体の架橋反応性基が水酸基である場合は、グリシジル基, イソシアネート基から選ばれる1種以上の官能基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましい。前記重合体の架橋反応性基が不飽和炭化水素基である場合は、ビニル基, アリル基, アクリロイル基, メタクリロイル基, プロペニル基, ビニリデン基, ビニレン基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物を用いるのが好

ましく、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、ビス(アクリロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス(アクリロキシネオペンチルグリコール)アジベート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン、2, 2-ビス〔4-(アクリロキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル〕プロパン、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシジエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシポリエトキシ)フェニル〕プロパン、テトラプロモビスフ

エノールAジメタクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリグリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス（メタクリロキシエチル）イソシアヌレート、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等が挙げられる。

前記架橋剤は、架橋反応性基と親水性基を有する重合体に対して重量比で0.01～0.1の範囲で有機溶媒相に添加するのが好ましい。0.01未満の場合は長期での粘度の上昇、ノズルの目詰まり、吐出安定性不良等が起こるため好ましくない。また、0.1を超すと耐擦性の低下、粒子径の増大等が起こるため好ましくない。

架橋反応に用いる触媒は、反応を引き起こすか、あるいは促進する効果のある化合物であれば良い。前記重合体の架橋反応性基が不飽和炭化水素基であって、架橋剤にビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物を用いる場合には、 $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物やアゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等のアゾ化合物等の油溶性のラジカル重合開始剤と過硫酸カリウム、過硫酸アシモニウム、過硫酸ナトリウム、2,2-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩、または4,4-アゾビス（4-シアノ吉草酸）の水溶性のラジカル重合開始剤の何れも使用することができる。なお、触媒

の添加量は、適宜決定される。

有機溶媒相に用いる有機溶媒は、特に限定されるものでなく、少なくとも前記の架橋反応性基と親水性基とを有する重合体を溶解するものであればよい。有機溶媒の留去の容易さを考慮すると低沸点の有機溶剤が好ましい。例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤、酢酸エチル等のエステル系有機溶剤、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系有機溶剤、ベンゼン等の芳香族炭化水素系有機溶剤などが挙げられる。

架橋反応性基と親水性基とを有する重合体は、顔料および／または染料に対して重量比で0.3～1.5の範囲で適宜決定されるが、着色剤の平均粒子径が400nm以下、好ましくは200nm以下で、製造後の水相中の架橋反応性基と親水性基とを有する重合体に由来する水溶性物質が1000ppm以下となるように調整し決定するのが好ましい。

有機溶媒中に、“架橋反応性基と親水性基とを有する重合体”と“架橋剤”と“顔料および／または染料”とを少なくとも含有する混合液は、顔料および／または染料をビーズミル、ロールミル、サンドミル等の種々の分散機を用いて、前記の架橋反応性基と親水性基とを有する重合体を溶解した有機溶媒相中に分散し、ついで、架橋剤、場合によっては油溶性の触媒を溶解するという方法、あるいは、水に、顔料および／または染料を分散化した状態のもの（例えば、顔料のウェットケーキ）を各種分散機で架橋反応性基と親水性基とを有する重合体中にフラッシングして分散し、ついで、架橋剤と場合によっては油溶性の触媒を溶解ないしは分散するという方法などが挙げられる。顔料の分散性を上げる目的で、一般的に分散剤や界面活性剤が使用されるが、本発明においては、反応性界面活性剤が好ましく用いられる。なお、ここで言う反応性界面活性剤とは、後記する重合性界面活性剤と同様のものである。該反応性界面活性剤は、架橋反応性基と親水性基とを有する重合体もしくは架橋剤と反応するものが使用される。これによって、一般的に用いられる分散剤や界面活性剤を使用して製造した着色剤を用いたイン

ク組成物で起こりやすい普通紙上での滲みの発生等の印刷画像の低下やプリンタヘッドのノズル周囲への濡れによる吐出不良等が改善される。

なお、得られる着色剤を微細化するには、転相乳化の際に超音波を照射しながら行うのが好ましい。

また、架橋構造を有する重合体の別の好ましい態様は、少なくとも重合性基を有する分散剤と架橋性モノマーとの共重合体によって構成された架橋構造を有する重合体である。

上記の架橋構造を有する重合体は、重合性基を有する分散剤と、架橋性モノマーと、これらの架橋性モノマーと共重合し得るモノマーとを共重合して得られる重合体をも当然含むものである。

少なくとも重合性基を有する分散剤と架橋性モノマーとの共重合体によって構成された架橋構造を有する重合体で顔料および／または染料を包含した着色剤は、顔料および／または染料の微小かつ安定で完全な状態のカプセル化粒子を指す。

重合性基を有する分散剤と架橋性モノマーとの共重合体によって構成された架橋構造を有する重合体で顔料および／または染料を包含した着色剤は、各種の水溶性有機溶媒と水とからなる水性媒体中において分散安定性に優れ、特に、本発明で使用されるアセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤から選択された化合物と、グリコールエーテル類および1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された化合物と、水とからなる水性媒体中において、良好な分散安定性を有する。その理由は明確ではないが、上記したようにカプセル化することによって、分散剤が色材粒子表面に単にファンデルワールス力によって吸着している場合に比べて、色材により強固に包含ポリマーが固着していること、および、その包含ポリマーが架橋構造を有することから耐溶剤性が向上することに起因するものと考えられる。なお、上記の理論はあくまでも本発明の内容を説明するために用いたものであって、当該理論のみによって本発明の範囲が限定されるものではない。

本発明において用いられる架橋性モノマーとしては、重合性基を有する分散剤



と共重合性の高いものであれば何のものも用いることができる。

本発明において用いられる架橋性モノマーは、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましく、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、ビス(アクリロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス(アクリロキシネオペンチルグリコール)アジベート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン、2,2-ビス〔4-(アクリロキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル〕プロパン、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン、

2, 2-ビス〔4- (メタクリロキシ) フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4- (メタクリロキシエトキシ) フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4- (メタクリロキシエトキシジエトキシ) フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4- (メタクリロキシエトキシポリエトキシ) フェニル〕プロパン、テトラプロモビスフェノールAジメタクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパントトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリグリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス (メタクリロキシエチル) イソシアヌレート、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等が挙げられる。

前記架橋性モノマーの添加量は、得られるポリマーの重量に対して0.1~20重量%の範囲とするのが好ましく、より好ましくは0.1~10重量%の範囲である。0.1重量%未満の場合は長期での粘度の上昇、ノズルの目詰まり、吐出安定性不良等が起こるなど好ましくない。また、20重量%を超すと目的の着色剤が得られにくいため好ましくない。

本発明において、重合性基を有する分散剤および架橋性モノマーと共重合し得るモノマーとしては、一般的に用いられるラジカル重合性モノマーが使用できる。ラジカル重合性モノマーとしては、ラジカル重合性基である、ビニル基、アリル基、アクリロイル基またはメタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基等の不飽和炭化水素基を分子中に1個以上含むモノマーを挙げることができる。ラジカル重合性モノマーの具体例としては、スチレンおよびメチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、P-クロルメチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン誘導体;アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、ブトキシエチル

アクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、フェノキシエチルアクリレート、アクリル酸シクロヘキシル、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、カプロラク톤アクリレート、グリシジルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブトキシメチルメタクリレート、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、フェノキシエチルメタクリレート、メタクリル酸シクロヘキシル、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、グリセロールメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、カプロラク톤メタクリレート、グリシジルメタクリレート等の単官能メタクリル酸エステル類；アリルベンゼン、アリル-3-シクロヘキサンプロピオネート、1-アリル-3, 4-ジメトキシベンゼン、アリルフェノキシアセテート、アリルフェニルアセテート、アリルシクロヘキサン、多価カルボン酸アリル等のアリル化合物；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸およびそれらのエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、N-置換マレイミド、環状オレフィンなどのラジカル重合性基を有するモノマーが挙げられる。

重合性基を有する分散剤として好ましい式(I)で表される重合性界面活性剤(後に詳述する)は電子供与性の高いモノマーであることから、用いるモノマーとしては電子受容性の高いモノマーが好ましい。電子受容性の高いモノマーの具体例としては、アクリロニトリル、フマロニトリル、フマル酸ジブチルエステルのようなフマル酸ジエステル；マレイン酸ジブチルエステルのようなマレイン酸ジエステル；N-フェニルマレイミドのようなマレイミド類；ならびにシア

ン化ビニリデンなど；が挙げられる。これらは単独または二種以上の混合物として使用されても良い。

モノマーの添加量は、重合性基を有する分散剤に対して、2～15モル比程度の範囲が好ましく、より好ましくは3～12モル比程度の範囲が好ましい。2モル比以上の添加量とすることで形成される着色剤（カプセル色材粒子）は水性媒体中において分散安定性に優れたものとなる。また、15モル比以下の添加量とすることで、モノマーは重合性基を有する分散剤の吸着層に十分溶解することができ、水に不溶性のポリマーの発生や、相対的にイオン性反発基の量が減少するのを抑制することができるので、インク組成物の分散安定性を高めることができる。

重合性基を有する分散剤と、架橋性モノマーと、これらのモノマーと共重合し得るモノマーから構成される架橋構造を有する重合体で顔料を包含した着色剤の製造は下記のようにして製造することができる。

すなわち顔料および／または染料と重合性基を有する分散剤とを水性有機溶媒および／または水に加えて、超音波、ボールミル、あるいはサンドグラインダー等の分散機により湿式粉碎したのちに、超音波発生器、攪拌器、滴下装置、還流冷却器、温度計、温度調整器を備えた反応容器中に移し、架橋性モノマーとその他の共重合性モノマーと重合開始剤とを必要に応じて水および／又は水性有機溶媒を加えて、40～100℃で10～60時間重合反応させることによって架橋構造を有する重合体で顔料および／または染料を包含した着色剤を得ることができる。重合開始剤の添加量は、重合性基を有する分散剤と架橋性モノマーと共重合し得るモノマーとの総量に対して、0.1～5重量%が好ましく、より好ましくは0.1～3重量%が好ましい。より好ましくは、特開平10-316909号公報に記載されている製造法に準じて製造することができる。

架橋構造を有する重合体を得るための重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、2,2-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、または4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)などの

水溶性の重合開始剤が好適に用いられる。

前記した“重合性基を有する分散剤”は、その分子構造中に重合性基と疎水性基と親水性基とを少なくとも含むものであれば良く、特に、分子構造中に重合性基と疎水性基と親水性基とを少なくとも含んだ重合性界面活性剤（界面活性剤に重合性基を導入したもの）、および、分子構造中に重合性基と疎水性基と親水性基とを少なくとも含んだ高分子分散剤（高分子分散剤に重合性基を導入したもの）を好適に挙げることができる。

重合性基としては、ラジカル重合、重付加、重縮合等の重合反応を起こす官能基であれば良い。ラジカル重合性基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニリデン基、ビニレン基等の不飽和炭化水素基が挙げられる。重付加反応性基としては、イソシアネート基またはイソチオシアネート基とこれらの基と反応するものとして水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシ基等を挙げる事ができる。重縮合反応性基としては、縮合反応が可能な官能基であって、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アルコキシ基を挙げる事ができる。

重合性基は、ラジカル重合性基である不飽和炭化水素基が好ましく、かかる不飽和炭化水素基は、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択するのが好ましい。

また親水性基は、カルボキシ基、カルボニル基、ヒドロキシ基、スルホン基、スルホン酸基およびこれらの塩、ならびに第4級アンモニウム塩からなる群から選択するのが好ましい。

重合性基を導入した高分子分散剤は、以下の合成高分子に重合性基を導入したものが使用できる。合成高分子の具体例としては、ポリビニルアルコール類：ポリビニルピロリドン類：ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂およびそれらの塩：スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル

酸共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体、スチレンー $\alpha$ -メチルスチレンーアクリル酸共重合体、スチレンー $\alpha$ -メチルスチレンーアクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体などのスチレンーアクリル樹脂およびそれらの塩：スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体およびそれらの塩：および酢酸ビニルーエチレン共重合体、酢酸ビニルー脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニルーマレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニルークロトン酸共重合体、酢酸ビニルーアクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体およびそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、および疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。

本発明において、好ましい態様としては、重合性基を有する分散剤として重合性界面活性剤が使用される。

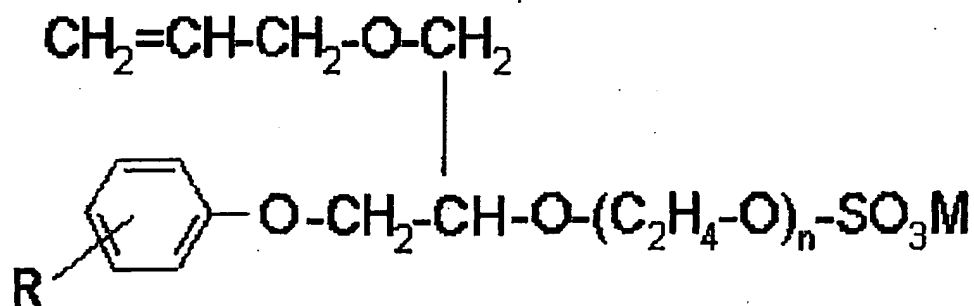
本発明で用いられる重合性界面活性剤は、親水性基がスルホン基、スルホン酸基、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基、およびこれらの塩ならびに第4級アンモニウム塩からなる群から選択されるものであることが好ましく、また、重合性基が不飽和炭化水素基であって、さらに詳しくは、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されるものであることが好ましい。かかる重合性界面活性剤の具体的な例としては、特公昭49-46291号公報、特公平1-24142号公報、特開昭62-104802号公報に記載されているようなアニオン性のアリル誘導体、特開昭62-221431号公報に記載されているようなアニオン性のプロベニル誘導体、特開昭62-34947号公報、特開昭55-11525号公報に記載されているようなアニオン性のアクリル酸誘導体、特公昭46-34898号公報、特開昭51-30284号公報に記載されているようなアニオン性のイタコン酸誘導体、特公昭51-4157号公報、特開昭51-30284号公報に記載されているようなアニオン性のマレイン酸誘導体；特開昭62-104802号公報に記載されているようなノニオン性のアリル誘導

体、特開昭62-100502号公報に記載されているようなノニオン性のプロベニル誘導体、特開昭56-28208号公報に記載されているようなノニオン性のアクリル酸誘導体、特公昭59-12681号公報に記載されているようなノニオン性のイタコン酸誘導体、特開昭59-74102号公報に記載されているようなノニオン性のマレイン酸誘導体；特公平4-65824号公報に記載されているようなカチオン性のアリル誘導体等が挙げられる。

重合性界面活性剤は、色材粒子の表面に吸着し、その後の重合条件下でも分散安定性（すなわち、粒子同士の凝集を防止することができる）に優れているため、カプセル化粒子を形成することが容易である点で有利である。

本発明において、重合性界面活性剤としては、下記の式（I）または式（II）で表される化合物が好ましい。式（I）または式（II）で表される重合性界面活性剤を使用することによって、顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤を、微小かつ安定なカプセル化粒子として水性媒体において安定に分散させることができる。式（I）または式（II）で表される重合性界面活性剤は、顔料および／または染料の表面への吸着性、ならびに、その後の重合条件下での分散安定性（すなわち、粒子同士の凝集を防止することができる）に特に優れていることから、カプセル化粒子を形成することが容易である点で有利である。また、式（I）で表される重合性界面活性剤は、特開平5-320276号公報、特開平10-316909号公報において開示されたものである。

（I）

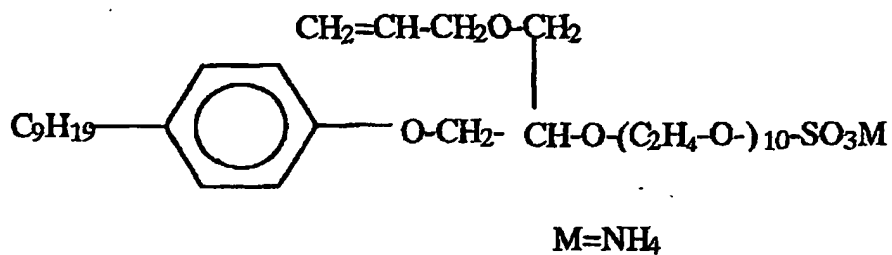


[上式中、Rは水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を表し、nは2～20の数を表し、Mはアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す]

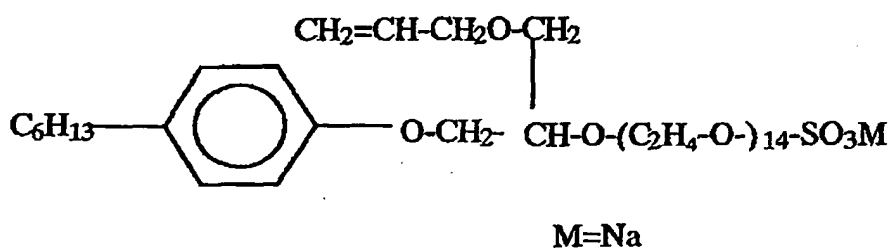
式(I)におけるRとnとの値を適宜調整することによって、色材表面の親水性または疎水性の度合いに対応させることが可能である。式(I)で表される好ましい重合性界面活性剤は、具体的には下記の式(III)～(VI)によって表される化合物が挙げられる。これらは単独または二種以上の混合物として使用されてよい。



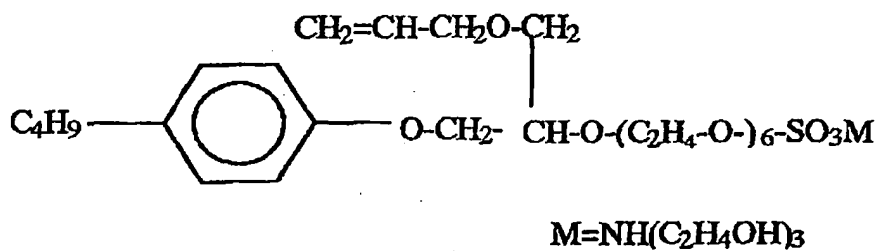
(I I I)



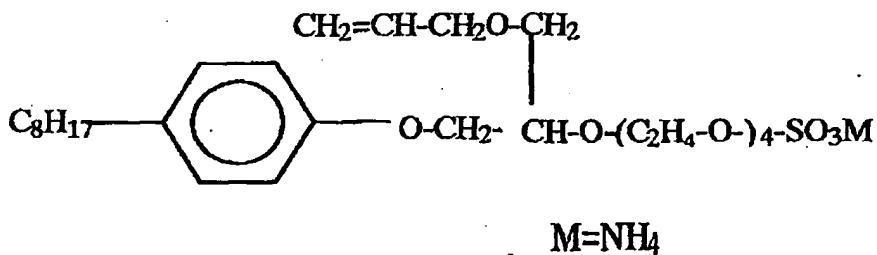
(I V)



(V)



(V I)

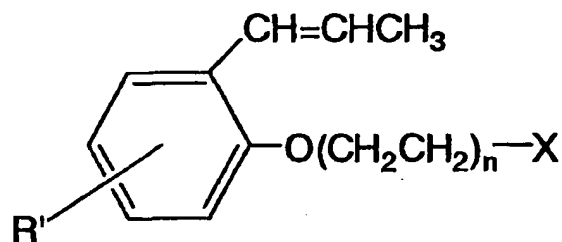


式 (I) の重合性界面活性剤は市販品を用いることもできる。例えば、旭電化株式会社のアデカリアソープSEシリーズのSE-10NはRがC<sub>9</sub>H<sub>19</sub>でnが

10でMが $\text{NH}_4$ であって、式(III)に該当する。SE-20Nは、SE-10Nのnが20のものである。

また、式(II)で表される重合性界面活性剤は以下の通りである。

(II)



$\text{X}; -\text{SO}_3\text{M}, -\text{H}$

[上式中、 $\text{R}'$ は水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を表し、nは2～20の数を表し、Mはアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す。]

$\text{R}'$ は、 $\text{C}_9\text{H}_{19}-$ または $\text{C}_8\text{H}_{17}-$ であることが好ましい。

重合性界面活性剤は、上記の市販品以外にも使用することができる。例えば、第一工業薬品株式会社のアクアロンHSシリーズ(アクアロンHS-05、HS-10、HS-20、HS-1025)、アクアロンRNシリーズ(RN-10、RN-20、RN-30、RN-50、RN-2025)、ニューフロンティアシリーズ(ニューフロンティアN-177E、S-510)、旭電化株式会社のアデカリアソープNEシリーズ(NE-10、NE-20、NE-30、NE-40、NE-50)などが挙げられる。

重合性界面活性剤の添加量は、顔料および/または染料に対して、10～150重量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは20～100重量%程度の範囲である。10重量%以上の添加量とすることでインク組成物の分散安定性を向上

することが可能となる。

また、150重量%以下の添加量とすることによって、顔料および／または染料との未吸着な重合性界面活性剤の発生を抑制し、そしてカプセル粒子以外にポリマーが発生することを防止できるので、その結果、インク組成物の吐出安定性を良好にすることができる。

また、顔料をポリマーで包含した着色剤としては、特公平7-94634号公報あるいは特開平8-59715号公報に掲載されているような顔料微粒子をカプセル化したもの、WO9951690に記載されているような表面にポリマー基が結合した顔料、米国特許第6103380号に記載されているようなハロゲン基を持ったポリマー基を結合した変性粒子などを挙げることもできる。

次に、顔料および／または染料を包含するポリマーの物性について、好ましい形態を示す。

まず、「前記顔料および／または染料を包含するポリマー」の溶解性パラメータ（以下、“ $SP_p$ ”ともいう）が $11 \sim 14 \text{ cal/cm}^3$ の範囲であり、かつ、液性成分の溶解度パラメータと前記ポリマーの溶解性パラメータとの差（以下、“ $\Delta SP$ ”ともいう）が $1.0 \text{ cal/cm}^3$ 以上であるのが好ましい。ここで、液性成分とは、水と水溶性有機溶媒からなる水性の混合液体（水性媒体）のことをいう。

$SP_p$ は、ポリマーの親水性、疎水性を表すもので、 $SP_p$ が $11 \text{ cal/cm}^3$ 未満の場合には、ポリマーの疎水性が高すぎるために、顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤の水性媒体中での分散性が良くなく、また、 $SP_p$ が $14 \text{ cal/cm}^3$ を超えると、水性媒体中でポリマーの膨潤が起こって水和層が拡張されて着色剤の粒子径が増大し、場合によっては粘度の増加が見られ、吐出安定性の悪化やノズルの目詰まりが生じ易い。したがって、 $SP_p$ は、上記の範囲が好ましい。

$\Delta SP$ が $1.0 \text{ cal/cm}^3$ 未満である場合は、前記混合溶媒がポリマー中に浸透していったりポリマーを溶解または／および膨潤させるために粘度の増加等が

起こり、保存安定性が得られず、吐出安定性の悪化やノズルの目詰まりが生じ易い。したがって、前記混合溶媒の溶解性パラメータとポリマーの溶解性パラメータとの差は、上記の範囲が好ましい。

溶解性パラメータ ( $\delta$ ) は、化学構造の原子または原子団の蒸発エネルギー ( $\Delta e_i$ ) とモル体積 ( $\Delta v_i$ ) から、下記の Fedors の式より計算して得た値である。

<Fedors の式>

$$\delta = (\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)^{1/2}$$

(原崎勇次、コーティングの基礎科学 (槇書店, 1980), 54~55 ページ)

なお、溶解性パラメータは、蒸発熱からの計算、屈折率からの計算、カウリブタノール価からの計算、表面張力からの計算等からも求めることができる。

また、「顔料および／または染料を包含するポリマー」の酸価は、20~200 KOHmg/g の範囲であることが好ましく、60~140 KOHmg/g となる範囲がより好ましい。一般に酸価とは、油脂類 1g 中に含まれる遊離脂肪酸を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数を示す。本発明においては、ポリマー 1g 中に含まれるカルボキシル基、スルホン酸基等の酸基を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数を酸価とした。

前記ポリマーの酸価が 20 KOHmg/g 未満の場合は、着色剤の水性媒体中での分散安定性が十分でなく、また、酸価が 200 KOHmg/g を越えると、着色剤の製造の際に凝集を生じ易いのと、着色剤粒子の水和層が拡張されるために吐出安定性の悪化やノズルの目詰まりが生じ易いという問題から、上記の範囲が好ましい。

また、「顔料および／または染料を包含するポリマー」のガラス転移温度は、25℃以下であるのが好ましい。室温において本発明のインクを用いて普通紙やインクジェット記録用専用メディア等の記録媒体に印字すると、本発明に係る着色剤粒子周囲にある水媒体 (水および／または水溶性有機溶媒からなる) が普通紙やインクジェット記録用専用メディア等の記録媒体中に浸透して着色剤粒子近傍

から除去されることで着色剤粒子同士が近接するが、その際に着色剤粒子の粒子表面のガラス転移温度が25℃以下であると、着色剤粒子間の間隙に生じる毛細管圧によって着色剤粒子の粒子表面のポリマー同士が融着して色材（顔料および／または染料）を内部に包み込んだ（包含した）状態で成膜するため、画像の耐擦性を特に良好にできる。一般に、高分子固体、特に無定形高分子固体において、温度を低温から高温へ上げていくと、わずかな変形に非常に大きな力の要る状態（ガラス状態）から小さな力で大きな変形が起こる状態へと急変する現象が起こるが、この現象の起こる温度をガラス転移温度という。一般には、熱走査型熱量計（Differential scanning calorimeter）による昇温測定によって得られた示差熱曲線において、吸熱ピークの底部から吸熱の開始点に向かって接線を引いたときのベースラインとの交点の温度をガラス転移温度とする。また、ガラス転移温度では弾性率、比熱、屈折率などの他の物性も急激に変化することが知られており、これらの物性を測定することによってもガラス転移温度が決定されることが知られている。本発明においては、熱走査型熱量計（DSC）による昇温測定によって得られたガラス転移温度を用いた。本発明のインクを用いて普通紙やインクジェット記録用専用メディア等の記録媒体に印字した際に、本発明に係る着色剤が常温でより好ましく成膜するためには、「顔料および／または染料を包含するポリマー」のガラス転移温度は、より好ましくは15℃以下、さらに好ましくは10℃以下である。したがって、「顔料および／または染料を包含するポリマー」は、ガラス転移温度が25℃以下になるように設計されることが好ましく、より好ましくは15℃以下、さらに好ましくは10℃以下に設計されるのが好ましい。ポリマーのガラス転移温度は、ポリマーの種類や分子量などを選択することにより上記の範囲内とすることができる。「顔料および／または染料を包含するポリマー」のガラス転移温度にあわせて、その温度以上で印刷物を加熱することが可能である場合は、ガラス転移温度が加熱温度以下であれば成膜が可能であることから、ガラス転移温度は25℃を越えても構わないが、この場合には、加熱機構をインクジェット記録装置に付帯させる等が必要があり、装置のコストアップ等の問題が生じるので、ガラス転移温度は25℃以下にすることが好ましい。

また、本発明のインクは、上記で記したように常温において普通紙やインクジェット記録用専用メディア等の記録媒体に印刷されると印刷部分の表面が成膜されて、画像の耐擦性を特に良好にすることができる。本発明においては、インクの記録媒体上での成膜温度が25℃以下であるのが好ましく、より好ましくは15℃以下、さらに好ましくは10℃以下である。本発明のインクの記録媒体上での成膜温度は、所定の温度の環境下でインクジェットプリンターを用いてプラスチックフィルムに無機粒子を少量のバインダーとともに塗布したインクジェット記録メディア（たとえば、セイコーエプソン製 スーパーファイン専用光沢フィルム等）に10mm×10mmの領域に100% dutyでベタ印刷し、所定温度で1時間放置したのちに、上記の印刷領域をゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN2（商標）を用いて、500g荷重で速度10mm/秒で擦り、汚れの発生しない温度とした。

また、前記顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤には、水難溶性物質が含有されるのが好ましい。水難溶性物質としては、一般に成膜助剤あるいは造膜助剤として用いられている物質を使用することが好ましい。

ここで、水難溶性物質の水に対する溶解度は、10重量%以下であることが好ましい。水に対する溶解度が低い水難溶性物質であって、特に、水に対する溶解度が10重量%以下の物質が、顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤の中に存在することによって、インクジェット記録用インクの記録媒体に対する定着性が向上する。この理由は、本発明の着色剤のポリマー中に水難溶性物質が含有されることによって、ポリマーのガラス転移温度を低下させることができるので、これにより、ポリマーの成膜性を向上させることができるからである。

以上、顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤について説明したが、この着色剤と、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された1種以上の化合物とを組み合わせることにより、分散安定性、吐出安定性に優れ、長期にわたって、ノズルの目詰まりもなく、安定した印

字が可能である。また、普通紙や再生紙およびコート紙等の記録媒体で、印字後の乾燥性がよく、滲みのない、高い印刷濃度を有する、発色性に優れた高品位の画像を得ることができる。

一般に顔料を水に分散する場合には界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤が用いられるが、これらの分散剤は顔料に吸着しているのみであることから、通常は何らかの環境要因によって分散剤が色材表面から脱離しやすい傾向にある。

これに対して、本発明で使用される顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤、特に、架橋構造を有する重合体（ポリマー）で顔料および／または染料を包含した着色剤は、ポリマーがより強固に顔料および／または染料に固着するので、顔料および／または染料から脱離しにくくなっているものと考えられ、良好な耐溶剤性が得られるので、浸透剤として使用されるアセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および1，2-アルキレングリコールとの接触によっても、重合体が顔料および／または染料より脱離しにくく、また、重合体が浸透剤によって膨潤しにくいので、長期にわたっての分散安定性に優れる。

また、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を分散した顔料分散液を用い、且つ浸透性を向上したインクでは、一般に、分散した当初から顔料表面に吸着されずに液中に溶解している分散剤や、分散後に、顔料から脱離した分散剤によってインクの粘度が高くなる傾向にあるため、顔料の含有量が制限されることが多い。そのため、特に普通紙や再生紙においては十分な印刷濃度を得ることができずに良好な発色が得られないことが多い。これに対して、本発明による着色剤においては、ポリマーが顔料および／または染料に強固に固着するために色材から脱離しにくく、したがって、インクの粘度増加が発生しにくい。よって、インクの低粘度化が容易であることから、着色剤をより多く含有することができるという利点を有し、普通紙や再生紙上で十分な印刷濃度を得ることができる。なお、上記の理由はあくまでも本発明の内容を説明するために用いたものであって、当該理由のみによって本発明の範囲が限定されるものではない。

また、本発明のインクジェット記録用インクは、防腐剤と金属イオン捕獲剤と

防錆剤とをさらに含有するのが好ましい。ここで、防腐剤は、アルキルイソチアゾロン、クロルアルキルイソチアゾロン、ベンズイソチアゾロン、プロモニトロアルコール、オキサゾリジン系化合物およびクロルキシレノールからなる群から選択された1種以上の化合物が好ましく、金属イオン捕獲剤は、エチレンジアミン四酢酸塩が好ましく、防錆剤は、ジシクロヘキシルアンモニウムニトラートおよび／またはベンゾトリアゾールが好ましく用いられる。

本発明においては、本発明のインクジェット記録用インクに上記の防腐剤と金属イオン捕獲剤と防錆剤が含有されておれば、その他の防腐剤、金属イオン捕獲剤、防錆剤を併用することもできる。

防腐剤の具体例としては、例えば、アルキルイソチアゾロンとしてはオクチルイソチアゾロンを有効成分とするものが(例えばNS-800H、NS800G、NS-800P：以上ナガセ化成工業株式会社)市販されている。クロルアルキルイソチアゾロンとしてはクロルイソメチルチアゾロンを有効成分とするものが(例えばNS-500W、NS-80D、NS-CG、NS-TM、NS-RS：以上ナガセ化成工業株式会社)市販されている。ベンズイソチアゾロンを有効成分とするものが(例えば、プロキセルXL-2、プロキセルBDN、プロキセルBD20、プロキセルGXL、プロキセルLV、プロキセルTN：以上ゼネカ(英国)、デニサイドBIT、デニサイドNIPA：以上ナガセ化成工業株式会社)市販されている。プロモニトロアルコールを有効成分とするものが(例えばプロノポール、ミアサイドBT、ミアサイドAS：以上ナガセ化成工業株式会社)市販されている。クロルキシレノールを有効成分とするものが(例えばPCMX：ナガセ化成工業株式会社)市販されている。また、オキサゾリジン系化合物やこれらの成分の混合物あるいは変性物を有効成分とするものが用途に応じて(例えばNS-BP、デニサイドBIT-20N、デニサイドSPB、サニセットHP、マイクロスタットS520、サニセットSK2、デニサイドNS-100、デニサイドBF-1、デニサイドC3H、サニセット161、デニサイドCSA、デニサイドCST、デニサイドC3、デニサイドOMP、デニサイドXR-6、デニサイドNM、モルデナイズN760、デニサットP4、デニサットP-8、デ



ニサットCHR：以上ナガセ化成工業株式会社）市販されている。この中でもオキサゾリジン系化合物を有効成分とするもの、クロルイソメチルチアゾロンを有効成分とするものおよびベンズイソチアゾロンを有効成分とするものが効果が高い。

また、これら防腐剤は単独成分ではなく、構造があまり似通っていない2種以上用いた複合成分の方が耐性菌の抑制ができるので好ましい。

金属イオン捕獲剤としては特にエチレンジアミン四酢酸塩が好ましい。

エチレンジアミン四酢酸塩としては、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩、エチレンジアミン四酢酸三ナトリウム塩、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩、エチレンジアミン四酢酸二カリウム塩、エチレンジアミン四酢酸三カリウム塩、エチレンジアミン四酢酸四カリウム塩、エチレンジアミン四酢酸二アンモニウム塩、エチレンジアミン四酢酸三アンモニウム塩、エチレンジアミン四酢酸四アンモニウム塩などが挙げられるが、本発明の顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤および水を少なくとも含んでなるインクジェット記録用インクにおいては、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩、エチレンジアミン四酢酸二カリウム塩が好ましく用いられる。

このエチレンジアミン四酢酸塩はインクのカートリッジやヘッド中のインク経路に存在する微量の金属イオンの影響による、本発明になる顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤の分散安定性の低下を抑制する効果がある。

防錆剤としてはジシクロヘキシルアンモニウムニトラートおよび／またはベンゾトリアゾールが有効である。これらの防錆剤は、金属ヘッドが錆びないようにするためのものであり、錆び易いメッキ面などに対して有効である（特に、ノズルの先端部は錆び易く、これにより、インクの飛びが悪くやすい）。

また、防腐剤の添加量（A）が0.01重量%～0.1重量%であり、前記金属イオン捕獲剤の添加量（B）が0.01重量%～0.5重量%であり、前記防錆剤の添加量（C）が0.01重量%～0.2重量%であり、A+B+Cが0.03重量%～0.8重量%であるのが好ましい。

防腐剤の添加量（A）が0.01重量%未満では、インクの防腐効果が低く、0.1%を超えると、インクにおける着色剤の安定性に影響を及ぼし、長期保存の安定性の低下が起こりやすいため好ましくない。

また、金属イオン捕獲剤の添加量（B）が0.01重量%未満では、微量の金属イオンが含まれる場合のあるウレタンフォームをインク室内部に持つインクカートリッジに、本発明のインクを充填して使用した際に、異物の発生等が起こることがある。また、0.5重量%を超えると、インク中における着色剤の安定性が低下する傾向があり、長期保存がしにくくなる。

さらに、防錆剤の添加量（C）が0.01重量%未満では、インクジェット記録用装置を長期にわたって使用した場合に、ヘッドの金属部分、特にノズル先端付近が錆びやすい傾向がある。また、0.2重量%を超えると、インク中における着色剤の安定性が低下する傾向があり、長期保存がしにくくなる。

以上のように、インクジェット記録用インクが、防腐剤と金属イオン捕獲剤と防錆剤とを含有することによって、インクの保存安定性がより向上し、長期間わたり安定した吐出をより確実なものとすることができる。

また、本発明におけるインクジェット記録用インクは、保存安定性の確保、目詰まり防止、吐出安定の確保、放置安定性の確保の目的で、湿潤剤、保湿剤、溶解助剤、浸透制御剤、粘度調整剤、pH調整剤、溶解助剤、酸化防止剤、防黴剤、腐食防止剤、その他の金属イオン捕獲剤等種々の添加剤を添加することができる。

ヘッドのノズル先端部でのインクの乾燥を抑えるために、湿潤剤（あるいは保湿剤）として、水溶性で保水効果のある以下の水溶性有機溶媒を添加することが好ましく、その例としては、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペン

タンジオール、1,6-ヘキサンジオール、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールなどがある。本発明においては、特に、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコールが好ましく用いられる。

その他、インク成分の溶解性を向上させ、さらに記録媒体たとえば紙に対する浸透性を向上させ、あるいはノズルの目詰まりを防止する成分として、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1から4のアルキルアルコール類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホランなどが挙げられ、これらを適宜選択して使用することができる。

また、本発明のインクには、さらに浸透性を制御するため、他の界面活性剤を添加することも可能である。添加する界面活性剤は、本発明のインクと相溶性のよい界面活性剤が好ましく、界面活性剤のなかでも浸透性が高く安定なものがよい。その例としては、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などがあげられる。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、その他フッ素ア

ルキルエステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩などの含フッ素系界面活性剤などがある。

また、pH調整剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリンなどのアミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機水酸化物、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム塩（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類、その他、リン酸塩などが挙げられる。

その他の添加剤として、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩、市販の酸化防止剤、紫外線吸収剤なども用いることができる。

また、本発明のインクジェット記録用インクは、表面張力が45 mN/m以下であることが好ましく、さらに好ましくは、25～45 mN/mの範囲である。表面張力が45 mN/mを越えると、印字の乾燥性が悪くなる、滲みが発生しやすくなる、カラーブリードが発生する等のため良好な印刷画像が得られにくい。また、表面張力が25 mN/m未満では、プリンタヘッドのノズル周囲が濡れやすくなるためにインク滴の飛行曲がりが発生する等、吐出安定性に問題が生じ易い。上記表面張力は、通常に用いられる表面張力計によって測定できる。

インクの表面張力は、インクを構成する各成分の種類や組成比などを調整することにより上記範囲内とすることができる。

なお、本発明のインクの着色剤は、顔料または染料がポリマーによって包含されているので、得られる画像の耐光性や耐ガス性などの耐候性は良好なものとなる。さらに、本発明のインクの着色剤によれば、顔料または染料を包含するポリマーの特性を、重合モノマーやその他の反応剤を選択することによって、高い自由度で設計できるので、インクに対して多彩な機能（耐光性、耐ガス性、着色性、光沢性、定着性など）を持たせることもできる。

また、顔料を一般的な分散剤（界面活性剤や高分子分散剤など）で分散させたインクは、基本的に分散剤が顔料に吸着しているだけの状態であるので、何らかの環境因子によって分散剤が顔料から脱離しやすく、このような分散剤によってインクの粘度は不必要に上昇しがちである。そのため、通常、着色剤の添加量は制限されており、これにより、画像の発色を十分に得ることが難しいとされている。しかしながら、本発明の顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤はポリマーの顔料および／または染料からの脱離が起こりにくいことから、着色剤を高添加量で添加してもインクの粘度が上がらず、インクの低粘度化が容易であり、顔料を一般的な分散剤で分散させたインクと比較して、着色剤の添加量を増やすことができるので、十分な発色を有する画像を得ることが容易である。

以上、本発明のインクジェット記録用インクの構成について説明したが、本発明のインクジェット記録用インクセットは、複数のインクを備えたものであり、通常は、3色以上のそれぞれ色の異なるインクを組み合わせる構成される。例えば、マゼンダインク、イエローインク、シアンインク及びブラックインクの4種のインク組成物を組み合わせたり、更に、マゼンダインク、イエローインク、シアンインクを色の濃淡で2種ずつ備えた7種のインク組成物を組み合わせる構成等とすることができる。また、更に、これらの構成にオレンジインクやグリーンインクを組み合わせることもできる。

そして、このような本発明のインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録用インクセットは、長期の保存安定性に優れたものである。

また、本発明の記録方法は、インクの液滴を吐出して、該液滴を記録媒体に付着させて印刷を行う記録方法であって、本発明のインクジェット記録用インクおよび／または本発明のインクジェット記録用インクセットを用いることを特徴としている。ここで、記録方法は、本発明のインクジェット記録用インクが収容されたインクカートリッジ（複数のインクジェット記録用インクを具備するインクセットの形態の場合においては、各インクジェット記録用インクが個別に収容さ

れたインクカートリッジ)を公知のインクジェット記録装置に搭載させて、記録媒体に対して印刷することにより、好適に行うことができる。

ここで、インクジェット記録装置としては、電気信号に基づいて振動可能な電歪素子が搭載されるとともに、前記電歪素子の振動によって、本発明に係るインクジェット記録用インクを、又は、本発明に係るインクセットが具備するインクを吐出できるように構成されたインクジェット記録装置を好ましく挙げることができる。

また、インクジェット記録用インクを収容するインクカートリッジ(収容ケース)としては、公知のものを好適に使用できる。

そして、本発明のインクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセットおよび記録方法によれば、分散安定性、吐出安定性に優れ、普通紙や再生紙に対しても滲みがなく、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位の画像を得ることのでき、また、普通紙や再生紙のみならず、コート紙等の記録媒体に対しても十分な耐擦性を有する画像を得ることができる。

また、本発明の記録物は、本発明の記録方法によって印刷されるので、普通紙や再生紙のみならず、コート紙等の記録媒体に対しても十分な耐擦性を有する画像を有するものである。

#### <実施例>

本発明を以下の実施例によって詳細に説明するが、本発明は、本実施例の内容に限定されるものではない。

<重合性基を有する分散剤とモノマー(共重合性モノマー)との重合体(共重合体)で顔料を包含した着色剤の調製>

本着色剤は、顔料を重合性基を有する分散剤を用いて水性有機溶媒および/または水中で良く分散させた後、攪拌機、温度計、温度調整器、還流冷却器、滴下装置などを備えた反応容器内で重合性基を有する分散剤単独あるいはその他の共

重合性モノマーとともに重合開始剤の存在下、所定の反応温度で所定の反応時間重合反応を行うことによって得た。着色剤の平均粒子径は、リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150により測定した。また、着色剤のポリマーのガラス転移温度は、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計: DSC)で測定し、前述した方法により求めた。

(着色剤 1-1: ブラック着色剤)

特開平10-316909号公報に記載された実施例1と同様の方法により着色剤 1-1 を製造した。カーボンブラック(ラーベンC: コロンビアンカーボン株式会社製) 100重量部と式(IV)で表される重合性界面活性剤アデカリアソープSE-10N(旭電化製) 60重量部とを水250重量部中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル(安川製作所製)で約2時間分散処理を行なった。このカーボンブラックを重合性界面活性剤で分散した分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、アクリロニトリル30重量部、スチレン9重量部、n-ブチルアクリレート51重量部、メタクリル酸10重量部と上記重合性界面活性剤10重量部と過硫酸カリウム1重量部と水100重量部を混合した乳化物を調製し、これを滴下漏斗を用いて上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムで中和してpH8前後に調整し、0.4μmのフィルターでろ過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150(Leeds & Northrup Microtrac UPA 150)で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は105nmであった。また、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計: DSC) DSC200で着色剤 1-1 のガラス転移温度を測定したところ、着色剤のポリマーのガラス転移温度は10℃であった。

(着色剤 1-2: シアン着色剤)

カーボンブラック顔料をC. I. ピグメントブルー15:3 (銅フタロシアニン顔料:クラリアント製) に代えた以外は、前記 (着色剤 1-1) と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は85nmであった。また、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計:DSC)DSC200で着色剤1-2のガラス転移温度を測定したところ、着色剤のポリマーのガラス転移温度は10℃であった。

(着色剤 1-3: マゼンタ着色剤)

カーボンブラック顔料をC. I. ピグメントレッド122 (ジメチルキナクリドン顔料:クラリアント製) に代えた以外は、前記 (着色剤 1-1) と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は90nmであった。また、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計:DSC)DSC200で着色剤1-3のガラス転移温度を測定したところ、着色剤のポリマーのガラス転移温度は10℃であった。

(着色剤 1-4: イエロー着色剤)

カーボンブラック顔料をC. I. ピグメントイエロー180 (ジケトピロロピロール:クラリアント製) に代えた以外は、前記 (着色剤 1-1) と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は80nmであった。また、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計:DSC)DSC200で着色剤1-4のガラス転移温度を測定したところ、着色剤のポリマーのガラス転移温度は10℃であった。

(着色剤 1-5: ブラック着色剤)

特開平10-316909号公報に記載された実施例1と同様の方法により着色剤1-5を製造した。カーボンブラック(ラーベンC:コロンビアンカーボン株



式会社製) 100重量部と式(II)で表される重合性界面活性剤アクアロンHS-10(第一薬品工業(株)) 60重量部とを水250重量部中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル(安川製作所製)で約2時間分散処理を行った。このカーボンブラックを重合性界面活性剤で分散した分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、アクリロニトリル30重量部、スチレン9重量部、n-ブチルアクリレート51重量部、メタクリル酸10重量部と上記重合性界面活性剤10重量部と過硫酸カリウム1重量部と水100重量部を混合した乳化物を調整し、これを滴下漏斗を用いて上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムで中和してpH8前後に調整し、0.4 $\mu$ mのフィルターでろ過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は110nmであった。また、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計:DSC)DSC200で着色剤のガラス転移温度を測定したところ、得られた着色剤のポリマーのガラス転移温度は10℃であった。

(着色剤1-6: シアン着色剤)

カーボンブラック顔料をC. I. ピグメントブルー15:3(銅フタロシアニン顔料: クラリアント製)に代えた以外は、前記(着色剤1-5)と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は90nmであった。また、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計:DSC)DSC200で着色剤のガラス転移温度を測定したところ、得られた着色剤のポリマーのガラス転移温度は10℃であった。

(着色剤1-7: マゼンタ着色剤)

カーボンブラック顔料をC. I. ピグメントレッド122(ジメチルキナクリ

ドン顔料：クラリアント製）に代えた以外は、前記（着色剤 1-5）と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は95 nmであった。また、セイコー電子（株）製熱走査型熱量計（示差走査熱量計：DSC）DSC200で着色剤のガラス転移温度を測定したところ、得られた着色剤のポリマーのガラス転移温度は10℃であった。

（着色剤 1-8：イエロー着色剤）

カーボンブラック顔料をC. I. ピグメントイエロー180（ジケトピロロピロール：クラリアント製）に代えた以外は、前記（着色剤 1-5）と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は85 nmであった。また、セイコー電子（株）製熱走査型熱量計（示差走査熱量計：DSC）DSC200で着色剤のガラス転移温度を測定したところ、得られた着色剤のポリマーのガラス転移温度は10℃であった。

（着色剤 1-9：ブラック着色剤）

本着色剤は、特開平10-316909号公開公報に記載された実施例1と同様の方法により調製した。すなわち、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、カーボンブラック（ラーベンC：コロンビアンカーボン株式会社製）5重量部と式（IV）で表される重合性界面活性剤SE-10N（旭電化製）3重量部とを水80重量部中に加えて超音波を4時間照射して分散を行った。次いでアクリロニトリル1.6重量部と過硫酸カリウム0.05重量部とをさらに添加して60℃で48時間重合反応を行った。得られた溶液を0.4 μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。

（着色剤 1-10：ブラック着色剤）

式（IV）で表される重合性界面活性剤アデカリアソープSE-10N（旭電

化製)の代わりに、式(II)で表される重合性界面活性剤アクアロンHS-10を用いた以外は、前記(着色剤1-9)と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。

(着色剤1-11：シアン着色剤)

カーボンブラックの代わりにC.I.ピグメントブルー15：3を用いた以外は、前記(着色剤1-9)と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。

(着色剤1-12：マゼンタ着色剤)

カーボンブラックの代わりにC.I.ピグメントレッド122を用いた以外は、前記(着色剤1-9)と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。

(着色剤1-13：マゼンタ着色剤)

カーボンブラックの代わりにC.I.ピグメントレッド180を用いた以外は、前記(着色剤1-9)と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。

(着色剤1-14：ブラック着色剤)

アクリロニトリルの代わりにジブチルフマレートを2重量部を用いた以外は、前記(着色剤1-9)と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。

(着色剤1-15：ブラック着色剤)

カーボンブラック(ラーベンC：コロムビアカーボン株式会社製)5重量部と式(IV)で表される重合性界面活性剤SE-10N(旭電化製)3重量部とを水80重量部中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル(安川製作所製)で約2時間分散させた。このカーボンブラックを重合性界面活性剤で分散した分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、2-ヒドロキシエチルメタクリレート2重量部と過硫酸カリウム0.05重量部とをさらに添加して60℃で48時間重合反応を行い、得られた溶液を0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。こ

れによって目的の着色剤の分散液を得た。

(着色剤 1-16：ブラック着色剤)

カーボンブラック（ラーベン C：コロンビアンカーボン株式会社製）10 重量部と式（IV）で表される重合性界面活性剤 SE-10N（旭電化製）6 重量部とを水 160 重量部中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル（安川製作所製）で約 2 時間分散させた。このカーボンブラックを重合性界面活性剤で分散した分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、ベンジルメタクリレート 2 重量部、n-ブチルアクリレート 2 重量部、メタクリル酸 1 重量部と上記重合性界面活性剤 0.1 重量部と過硫酸カリウム 0.05 重量部と水 10 重量部を混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗を用いて上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後に 60℃で 48 時間重合反応を行った。得られた溶液を 0.4 μm のフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。

(着色剤 1-17：ブラック着色剤)

カーボンブラック（ラーベン C：コロンビアンカーボン株式会社製）10 重量部と式（IV）で表される重合性界面活性剤 SE-10N（旭電化製）6 重量部とを水 160 重量部中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル（安川製作所製）で約 2 時間分散させた。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、ベンジルメタクリレート 1 重量部、n-ブチルメタリレート 2 重量部、メタクリル酸 1 重量部と上記重合性界面活性剤 0.1 重量部と過硫酸カリウム 0.05 重量部と水 10 重量部を混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後に 60℃で 48 時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムで pH 8 前後に調整し、0.4 μm のフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。得られた着色剤の酸価は、101 KOHmg/g であった。着色剤の酸価値は、重合体の酸価値とみなすことができる。

## (着色剤 1-18 : ブラック着色剤)

カーボンブラック (ラーベン C : コロンビアンカーボン株式会社製) 10 重量部と式 (IV) で表される重合性界面活性剤 SE-10N (旭電化製) 6 重量部とを水 160 重量部中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル (安川製作所製) で約 2 時間分散させた。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入する。ついで、予め、ベンジルメタクリレート 1 重量部、*n*-ブチルメタリレート 2 重量部、メタクリル酸 3 重量部と上記重合性界面活性剤 0.1 重量部と過硫酸カリウム 0.05 重量部と水 10 重量部を混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後に 60℃で 48 時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムで pH 8 前後に調整し、0.4 μm のフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。得られた着色剤の酸価は、168 KOHmg/g であった。着色剤の酸価値は、重合体の酸価値とみなすことができる。重合体の溶解性パラメータ ( $\delta$ ) は 11.3 であった。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラック UPA150 で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は 110 nm であった。また、セイコー電子 (株) 製熱走査型熱量計 (示差走査熱量計 : DSC) DSC200 で着色剤のガラス転移温度を測定したところ、得られた着色剤のポリマーのガラス転移温度は 17℃ であった。

## (着色剤 1-19 : ブラック着色剤)

カーボンブラック (ラーベン C : コロンビアンカーボン株式会社製) 10 重量部と式 (IV) で表される重合性界面活性剤 SE-10N (旭電化製) 6 重量部とを水 160 重量部中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル (安川製作所製) で約 2 時間分散させた。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、アクリロニトリル 2 重量部、アクリルアミド 1 重量部、*n*-ブチルメタリレート 3 重量部、メタクリル酸 1 重量部と上記重合性界面活性剤 0.1 重量部と過硫酸カリウム 0.

0.5重量部と水10重量部を混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH8前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。得られた着色剤の酸価は、101 KOHmg/gであった。着色剤の酸価値は、重合体の酸価値とみなすことができる。重合体の溶解性パラメータ(δ)は13.8であった。リース&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径105nmであった。また、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計:DSC)DSC200で着色剤のガラス転移温度を測定したところ、得られた着色剤のポリマーのガラス転移温度は13℃であった。

(着色剤1-20:ブラック着色剤)

特開平10-316909号公報に記載された実施例1と同様の方法により、超音波発生機、攪拌機、滴下装置、水冷式還流コンデンサー、温度計および温度調整器を備えた反応容器にカーボンブラック顔料であるラーベンC(コロンビアンカーボン株式会社製)5重量部と、式(IV)で表される重合性界面活性剤アデカリアソープSE-10N(旭電化製)を3重量部とをイオン交換水80部中に加えて超音波を4時間かけて分散処理を行った。次いで、アクリロニトリル1.6重量部と、過硫酸カリウム0.05重量部とをさらに加えて60℃で48時間重合反応を行った。得られた溶液を0.4μmのメンブレンフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。

次に、反応容器に、さらにイオン交換水27重量部とラウリル硫酸ナトリウム0.05重量部を添加し、さらにイオン交換水100重量部と重合開始剤として過硫酸カリウムを0.5重量部入れ、窒素雰囲気70℃を保持した。次いで、アデカリアソープSE-10Nを3重量部を入れて攪拌した後、スチレン15重量部、テトラヒドロフルフリルメタクリレート6重量部、n-ブチルアクリレート45重量部およびトードデシルメルカプタン0.02重量部を入れた混合溶液を、滴下し反応させた後に、水酸化ナトリウムで中和してpH8に調整してから0.

3  $\mu\text{m}$ のフィルターでろ過することによって、目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は105 nmであった。

(着色剤 1-21 : 成膜助剤を含有したブラック着色剤)

特開平10-316909号公報に記載された実施例1と同様の方法により、着色剤 1-21 を製造した。カーボンブラック (ラーベンC : コロンビアンカーボン株式会社製) 100重量部と式 (IV) で表される重合性界面活性剤SE-10N (旭電化製) 60重量部とを水250重量部中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル (安川製作所製) で約2時間分散処理を行なった。このカーボンブラックを重合性界面活性剤で分散した分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、アクリロニトリル30重量部、スチレン50重量部、*n*-ブチルメタクリレート15重量部、メタクリル酸10重量部と上記重合性界面活性剤10重量部とアデカブラノンMPC-709 (旭電化株式会社製) 15重量部と、過硫酸カリウム1重量部と水100重量部を混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗を用いて上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH8前後に調整し、0.4  $\mu\text{m}$ のフィルターでろ過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は105 nmであった。また、セイコー電子 (株) 製熱走査型熱量計 (示差走査熱量計 : DSC) DSC200で着色剤のガラス転移温度を測定したところ、着色剤 1-21 のポリマーのガラス転移温度は25℃であった。

(着色剤 1-22 : 成膜助剤を含有したシアン着色剤)

カーボンブラック顔料をピグメントブルー15 : 3 (銅フタロシアニン顔料 : クラリアント製) に代えた以外は、前記 (着色剤 1-21) と同様の手法により目的

の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は85 nmであった。

(着色剤 1-23：成膜助剤を含有したマゼンタ着色剤)

カーボンブラック顔料をピグメントレッド122 (ジメチルキナクリドン顔料：クラリアント製) に代えた以外は、前記 (着色剤 1-21) と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は90 nmであった。

(着色剤 1-24：成膜助剤を含有したイエロー着色剤)

カーボンブラック顔料をピグメントイエロー180 (ジケトピロロピロール：クラリアント製) に代えた以外は、前記 (着色剤 1-21) と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は80 nmであった。

<架橋構造を有する重合体で顔料を包含した着色剤の調製>

(着色剤 2-1：ブラック着色剤)

ベンジルメタクリレート84重量部、n-ブチルメタクリレート85重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート35重量部、メタクリル酸25重量部、グリシジルメタクリレート13重量部およびt-ヘキシルベルオキシー-2-エチルヘキサノエート20.0重量部から成る混合液を調製した。

次に、メチルエチルケトン300重量部を反応容器に仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で20時間反応させた後、メチルエチルケトンを留去して重合体(A)を得た。この重合体(A)は、GPCの結果、重量平均分子量が約13000であった。得られた重合体(A)の酸価は76 KOHmg/gで



あった。

前記（着色剤 2-1）で製造した重合体（A）6重量部にトルエン50重量部を加えて溶解させ、カーボンブラック（ラーベンC：コロムビアカーボン株式会社製）20重量部を加えてビーズミル分散機を用いて分散した後、使用したビーズを濾別して得た液に、さらにパラメンタンジアミン0.3重量部を添加して攪拌機で混合溶解させた。

次いで、攪拌ならびに超音波照射しながら、この有機溶媒相にイオン交換水60重量部を滴下して乳化させた。この乳化物を減圧下60℃でトルエンを完全に除去した後に80℃で5時間かけて架橋反応を行った。その後、水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4μmのフィルターを通過させて目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は180nmであった。なお、固形分濃度は、30.5%であった。

#### （着色剤 2-2：ブラック着色剤）

前記（着色剤 2-1）で製造した重合体（A）30重量部にトルエン100重量部を加えて溶解させ、カーボンブラック（ラーベンC：コロムビアカーボン株式会社製）20重量部を加えてビーズミル分散機を用いて分散した後、使用したビーズを濾別して得た液に、さらにパラメンタンジアミン1.5重量部を添加して攪拌機で混合溶解させた。

次いで、攪拌ならびに超音波照射を行ないながら、この有機溶媒相にイオン交換水100重量部を滴下して乳化させる。この乳化物を減圧下60℃でトルエンを完全に除去した後に80℃で5時間かけて架橋反応を行った。その後、水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4μmのフィルターを通過させて目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は180nmであった。なお、固形分濃度は、34%であった。

上記分散液の一部を遠心分離器で着色剤と液相を分離し、液相をGPCで分析した結果、重合体に由来する水溶性物質は600ppmであった。

(着色剤 2-3: シアン着色剤)

ベンジルメタクリレート 84 重量部、*n*-ブチルアクリレート 85 重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 35 重量部、メタクリル酸 25 重量部、*t*-ヘキシルベルオキシ-2-エチルヘキサノエート 20.0 重量部から成る混合液を調製した。

次に、メチルエチルケトン 300 重量部を反応容器に仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で20時間反応させて、数平均分子量13000の重合体の溶液を得た。このポリマー溶液に2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工製カレンズMOI）を5重量部とジブチルチンラウレート0.1重量部、さらにヒドロキノン200ppmを添加して、再度加温し70℃で5時間反応させ、不飽和炭化水素基を架橋反応性基として有する重合体（B）の溶液を得た。

重合体（B）30重量部にトルエン50重量部を加えて溶解させ、C. I. ピグメントブルー 15:3の20重量部を加えてビーズミル分散機を用いて分散した後、使用したビーズを濾別して得た液に、さらにジエチレングリコールジメタクリレート0.3重量部を添加して攪拌機で混合溶解させた。

次いで、攪拌ならびに超音波照射を行ないながら、この有機溶媒相に重合開始剤である過硫酸カリウムの1重量%を溶解したイオン交換水60重量部を滴下して乳化させた。この乳化物を75℃で10時間架橋反応させ、この乳化物を減圧下60℃でトルエンを完全に除去した。その後、水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4μmのフィルターを通過させて目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は180nmであった。なお、固形分濃度は、30.5%であった。

(着色剤 2-4: マゼンタ着色剤)

前記（着色剤 2-3）で製造した重合体（B）30重量部にトルエン50重量部

を加えて溶解させ、C. I. ピグメントレッド 122の20重量部と反応性（または重合性）界面活性剤である旭電化株式会社のアデカリアソープNE-10を2重量部加えてビーズミル分散機を用いて分散した後、使用したビーズを濾別して得た液に、さらにジエチレングリコールジメタクリレート2重量部を添加して攪拌機で混合溶解させた。

次いで、攪拌ならびに超音波照射を行ないながら、この有機溶媒相に重合開始剤である過硫酸カリウムの1重量%を溶解したイオン交換水60重量部を滴下して乳化させる。この乳化物を75℃で10時間架橋反応させ、この乳化物を減圧下60℃でトルエンを完全に除去した。その後、水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4  $\mu$ mのフィルターを通過させて目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は150nmであった。なお、固形分濃度は、30%であった。

#### (着色剤2-5：ブラック着色剤)

ベンジルメタクリレート85重量部、n-ブチルアクリレート85重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート40重量部、メタクリル酸55重量部、グリシジルメタクリレート15重量部および $\alpha$ -ヘキシルベルオキシ-2-エチルヘキサノエート20.0重量部から成る混合液を調製した。

次に、メチルエチルケトン300重量部を反応容器に仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で20時間反応させた後、メチルエチルケトンを留去して重合体を得た。この重合体は、GPCの結果、重量平均分子量が約13000であった。得られた重合体の酸価は145KOHmg/gであった。

この重合体6重量部にトルエン50重量部を加えて溶解させ、カーボンブラック（ラーベンC：コロニアンカーボン株式会社製）20重量部を加えてビーズミル分散機を用いて分散した後、使用したビーズを濾別して得た液に、さらにパラメンタジアミン0.3重量部を添加して攪拌機で混合溶解させた。

次いで、攪拌ならびに超音波照射しながら、この有機溶媒相にイオン交換水6

0重量部を滴下して乳化させた。この乳化物を減圧下60℃でトルエンを完全に除去した後に80℃で5時間かけて架橋反応を行った。その後、水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4μmのフィルターを通過させて目的の着色剤の分散液を得た。重合体の溶解性パラメータ(δ)が11.0であった。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は180nmであった。また、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計:DSC)DSC200で着色剤のガラス転移温度を測定したところ、得られた着色剤のポリマーのガラス転移温度は21℃であった。

また、架橋構造を有する重合体で顔料を包含した着色剤は、顔料を重合性基を有する分散剤を用いて水性有機溶媒および/または水中で良く分散させた後、攪拌機、温度計、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器内で重合性基を有する分散剤と架橋性モノマーとともに重合開始剤の存在下、所定の反応温度で所定の反応時間重合反応を行うことによって得られる。以下に、この方法に基づき作製した着色剤の例を示す。

#### (着色剤2-6:ブラック着色剤)

特開平10-316909号公報に記載された実施例1と同様の方法により着色剤2-6を製造した。カーボンブラック(ラーベンC:コロムビアカーボン株式会社製)50重量部と式(IV)で表される重合性界面活性剤SE-10N(旭電化製)30重量部とを水200重量部中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル(安川製作所製)で約2時間分散処理を行った。このカーボンブラックを重合性界面活性剤で分散した分散液を、超音波発生器、攪拌器、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、アクリロニトリル16重量部、ジビニルベンゼン2.4重量部と過硫酸カリウム1重量部と水100重量部を混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗を用いて上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4μmのフィ

ルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150 (Leeds & Northrup Microtrac UPA 150) で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は110 nmであった。また、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計: DSC) DSC200で着色剤のガラス転移温度を測定したところ、得られた着色剤のポリマーのガラス転移温度は20℃であった。

(着色剤 2-7: ブラック着色剤)

前記(着色剤 2-6)の製造で用いた式(IV)で表される重合性界面活性剤アデカリアソープSE-10N(旭電化製)のかわりに式(II)で表される重合性界面活性剤アクアロンHS-10を用いる他は同様な方法で目的の着色剤の分散液を得た。

(着色剤 2-8: マゼンタ着色剤)

特開平10-316909号公報に記載された実施例1と同様の方法により着色剤2-8を製造した。C. I. ピグメントレッド122を50重量部と式(IV)で表される重合性界面活性剤SE-10N(旭電化製)30重量部とを水200重量部中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル(安川製作所製)で約2時間分散処理を行った。このC. I. ピグメントレッド122を重合性界面活性剤で分散した分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、アクリロニトリル16重量部、ジアリルイソフタレート5重量部と過硫酸カリウム1重量部と水100重量部を混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗を用いて上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4 μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150 (Leeds & Northrup Microtrac UPA 150) で平均粒子径を測定したとこ

ろ、平均粒子径は115nmであった。

(着色剤 2-9 : シアン着色剤)

超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、C. I. ピグメントブルー15 : 3を50重量部と式(IV)で表される重合性界面活性剤SE-10N(旭電化製)30重量部とを水300重量部中に加えて超音波を4時間照射して分散を行った。次いで2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸16重量部とアクリロニトリル3重量部とジビニルベンゼン5重量部と過硫酸カリウム0.5重量部とをさらに添加して60℃で48時間重合反応を行った。その後、水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去する。これによって目的の着色剤の分散液を得た。

(着色剤 2-10 : ブラック着色剤)

超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、カーボンブラック(ラーベンC : コロンビアンカーボン株式会社製)50重量部と式(IV)で表される重合性界面活性剤SE-10N(旭電化製)30重量部とを水800重量部中に加えて超音波を4時間照射して分散を行った。次いでアクリロニトリル16重量部とジビニルベンゼン2.4重量部とフマル酸5重量部と過硫酸カリウム0.5重量部とをさらに添加して60℃で48時間重合反応を行った。その後、水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。得られた着色剤の酸価は126KOHmg/gであった。

(着色剤 2-11 : ブラック着色剤)

超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、カーボンブラック(ラーベンC : コロンビアンカーボン株式会社製)50重量部と式(IV)で表される重合性界面活性剤SE-10N(旭電化製)30重量部とを水800重量部中に加えて超音波を4時間照射して分散を行った。次い

でアクリロニトリル 16 重量部とジビニルベンゼン 2.4 重量部と過硫酸カリウム 0.5 重量部とをさらに添加して 60℃で 48 時間重合反応を行った。その後、水酸化カリウムで pH を 8 前後に調整し、0.4 μm のフィルターで濾過して粗大粒子を除去する。これによって目的の着色剤の分散液を得た。得られた着色剤の酸価は 45 KOHmg/g であった。重合体の溶解性パラメータ (δ) が 13.7 であった。

(着色剤 2-12 : ブラック着色剤)

超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、カーボンブラック (ラーベン C : コロンビアンカーボン株式会社製) 50 重量部と式 (IV) で表される重合性界面活性剤 SE-10N (旭電化製) 30 重量部とを水 800 重量部中に加えて超音波を 4 時間照射して分散を行った。次いでアクリロニトリル 16 重量部とジビニルベンゼン 2.4 重量部とフマル酸 3 重量部と過硫酸カリウム 0.5 重量部とをさらに添加して 60℃で 48 時間重合反応を行った。その後、水酸化カリウムで pH を 8 前後に調整し、0.4 μm のフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。得られた着色剤の酸価は 95 KOHmg/g であった。重合体の溶解性パラメータ (δ) が 13.9 であった。

(着色剤 2-13 : マゼンタ着色剤)

C. I. ピグメントレッド 122 を 10 重量部と式 (IV) で表される重合性界面活性剤 SE-10N (旭電化製) 6 重量部とを水 160 重量部中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル (安川製作所製) で約 2 時間分散させる。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、ベンジルメタクリレート 1 重量部、n-ブチルメタクリレート 2 重量部、ジシクロペンタニルジメタクリレート 0.2 重量部、メタクリル酸 1 重量部と上記重合性界面活性剤 0.1 重量部と過硫酸カリウム 0.05 重量部と水 10 重量部を混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後に 60℃で 48 時間重合反応を行った。

得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH 8前後に調整し、 $0.4\mu\text{m}$ のフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。得られた着色剤の酸価は、 $100\text{KOHmg/g}$ であった。

(着色剤 2-14 : マゼンタ着色剤)

C. I. ピグメントレッド 122 を 10 重量部と式 (IV) で表される重合性界面活性剤 SE-10N (旭電化製) 6 重量部とを水 160 重量部中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル (安川製作所製) で約 2 時間分散させた。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、ベンジルメタクリレート 1 重量部、n-ブチルメタリレート 2 重量部、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート 0.2 重量部、メタクリル酸 2 重量部と上記重合性界面活性剤 0.1 重量部と過硫酸カリウム 0.05 重量部と水 10 重量部を混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後に  $60^{\circ}\text{C}$  で 48 時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムで pH 8 前後に調整し、 $0.4\mu\text{m}$ のフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。得られた着色剤の酸価は、 $165\text{KOHmg/g}$ であった。重合体の溶解性パラメータ ( $\delta$ ) が 11.0 であった。

(着色剤 2-15 : シアン着色剤)

超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、C. I. ピグメントブルー 15 : 3 を 50 重量部と式 (IV) で表される重合性界面活性剤 SE-10N (旭電化製) 30 重量部とを水 800 重量部中に加えて超音波を 4 時間照射して分散を行った。次いで 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 16 重量部とアクリロニトリル 3 重量部とジビニルベンゼン 5 重量部と過硫酸カリウム 0.5 重量部とをさらに添加して  $60^{\circ}\text{C}$  で 48 時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムで pH 8 前後に調整し、 $0.4\mu\text{m}$ のフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。得られた着色剤の酸価は、 $98\text{KOHmg/g}$ であ



った。

(着色剤 2-16 : シアン着色剤)

超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、C. I. ピグメントブルー 15 : 3 を 50 重量部と式 (IV) で表される重合性界面活性剤 SE-10N (旭電化製) 20 重量部とを水 800 重量部中に加えて超音波を 4 時間照射して分散を行った。次いでアクリロニトリル 12 重量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 30 重量部とベンジルメタクリレート 45 重量部、*n*-ブチルメタクリレート 45 重量部、過硫酸カリウム 0.5 重量部とをさらに添加して 60℃ で 48 時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムで pH 8 前後に調整し、0.4 μm のフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。得られた着色剤の酸価は、137 KOHmg/g であった。重合体の溶解性パラメータ (δ) が 11.1 であった。

<重合性基を有する分散剤とモノマー (共重合性モノマー) との重合体 (共重合体) で染料を包含した着色剤の調製>

以下に、染料として分散染料を用いた着色剤の例を示すが、水に不溶な染料であれば好ましく用いることができ、油溶性染料、建染染料、硫化染料、有機溶剤溶解染料、反応染料などを用いることもできる。

(着色剤 3-1 : ブラック着色剤)

超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に予めイオン交換水 100 重量部を入れ、窒素雰囲気下、70℃ で攪拌しながら、重合開始剤として過硫酸カリウム 0.2 重量部を添加しておく。別の容器にスチレン 25 重量部、ベンジルメタクリレート 20 重量部、*n*-ブチルアクリレート 35 重量部、メタクリル酸 5 重量部を入れ混合溶解してモノマー溶液を得た。このモノマー溶液に 130 重量部の分散染料ディスパースブラック 1 を添加し溶解させた。さらに、これに 300 重量部のイオン交換水と 3 重量部の重合性界面活

性剤（重合性基を有する分散剤）アデカリアソープSE-10N（旭電化製）とを添加して、超音波を照射しながら30分間攪拌して乳化物を得た。この得られた乳化物を前記反応容器中に滴下し、滴下終了後に上記温度で8時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムで中和してpH8前後に調整し、0.4 $\mu$ mのフィルターで濾過して粗大粒子を除去した。これによって目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は120nmであった。また、セイコー電子（株）製熱走査型熱量計（示差走査熱量計：DSC）DSC200で着色剤3-1のガラス転移温度を測定したところ、得られた着色剤のポリマーのガラス転移温度は13℃であった。

（着色剤3-2：シアン着色剤）

ディスパースブラック1をディスパースブルー3に代えた以外は、前記（着色剤3-1）と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。また、着色剤3-2のポリマーのガラス転移温度は13℃であった。

（着色剤3-3：マゼンタ着色剤）

ディスパースブラック1をディスパースレッド60に代えた以外は、前記（着色剤3-1）と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。また、着色剤3-3のポリマーのガラス転移温度は13℃であった。

（着色剤3-4：イエロー着色剤）

ディスパースブラック1をディスパースイエロー3に代えた以外は、前記（着色剤3-1）と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。また、着色剤3-4のポリマーのガラス転移温度は13℃であった。

（着色剤3-5：成膜助剤を含有したブラック着色剤）

滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に予めイオン交換水100重量部を入れ、窒素雰囲気下、70℃で攪拌しながら、重合

開始剤として過硫酸カリウム 0.2 重量部を添加しておく。130 重量部の分散染料 1 をスチレン 15 重量部、グリシジルメタクリレート 2 重量部、ベンジルメタクリレート 16 重量部、n-ブチルメタクリレート 50 重量部、成膜助剤アデカブラノン MPC-709（旭電化株式会社製）15 重量部およびトードデシルメルカプタン 0.02 重量部からなるモノマー溶液に溶解した後、これを 0.05 重量部のラウリル硫酸ナトリウムを添加したイオン交換水 80 重量部に加えて乳化物を調製した。これを、滴下漏斗を用いて上記の 70℃に保持した前記反応容器中に滴下し、反応終了後に水酸化カリウムで pH 8 前後に調整した。これを 0.4 μm のフィルターで濾過して粗大粒子を除去して、目的の着色剤の分散液を得た。セイコー電子（株）製熱走査型熱量計（示差走査熱量計：DSC）DSC 200 で着色剤のガラス転移温度を測定したところ、得られた着色剤のガラス転移温度は 25℃であった。

（着色剤 3-6：シアン着色剤）

ディスパースブラック 1 をディスパースブルー 3 に代えた以外は、前記（着色剤 3-5）と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。

（着色剤 3-7：マゼンタ着色剤）

ディスパースブラック 1 をディスパースレッド 60 に代えた以外は、前記（着色剤 3-5）と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。

（着色剤 3-8：イエロー着色剤）

ディスパースブラック 1 をディスパースイエロー 3 に代えた以外は、前記（着色剤 3-5）と同様の手法により目的の着色剤の分散液を得た。

<顔料をポリマーで包含した着色剤の調製>

（着色剤 4-1：ブラック顔料：転相乳化法による）

特開 2000-191972 号公報に記載された方法と同様の方法によって、顔料をポリマーで包含した着色剤を製造した。攪拌機、温度調整器、還流冷却器

、滴下漏斗を備えた反応容器に、重合触媒としてメチルエチルケトン20重量部と、スチレン15重量部、*n*-ブチルアクリレート12重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3重量部、チッソ（株）製シリコンマクロマーFM-0711を6重量部、東亜合性（株）製スチレン-アクリロニトリルマクロマーAN-6を5重量部、ジメチルアミノエチルメタクレート5重量部と、重合連鎖移動剤として*n*-ドデシルメルカプタン0.6重量部を仕込み、窒素置換を充分に行った。一方、別の容器に、スチレン15重量部、*n*-ブチルアクリレート12重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3重量部、チッソ（株）製シリコンマクロマーFM-0711を6重量部、東亜合性（株）製スチレン-アクリロニトリルマクロマーAN-6を5重量部、ジメチルアミノエチルメタクレート5重量部と、重合連鎖移動剤として*n*-ドデシルメルカプタン2.4重量部とメチルエチルケトン60重量部、重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.1重量部をメチルエチルケトン5重量部に溶解した溶液を加え、65℃で2時間反応させてから、70℃で2時間熟成を行って共重合体のメチルエチルケトン溶液を得た。得られた共重合体の分子量は、数平均分子量で約10,000であった（分子量の測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる）。得られた共重合体溶液を減圧乾燥させて共重合体を得て、その20重量部をメチルエチルケトン100重量部に溶かし、30%グルコン酸水溶液を添加して、共重合体の塩生成基を一部中和し、更にイオン交換水400重量部及びカーボンブラック80重量部を加え、ビーズミルで混練した。得られた混練物から減圧下60℃で有機溶媒を完全に除去し、さらに0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去して、目的の着色剤の分散液を得た。リース&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は120nmであった。また、セイコー電子（株）製熱走査型熱量計（示差走査熱量計：DSC）DSC200で着色剤のガラス転移温度を測定したところ、得られた着色剤のポリマーのガラス転移温度は8℃であった。

（着色剤4-2:ブラック顔料：転相乳化法による）

特開平 11-43636 号公報に記載された方法と同様の方法によって、顔料をポリマーで包含した着色剤を製造した。攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器にメチルエチルケトン 300 重量部をフラスコに仕込んで、窒素雰囲気下に、攪拌しながら 75℃まで昇温させた後、予め別の容器で混合しておいたスチレン 50 重量部、*n*-ブチルメタクリレート 150 重量部、ブチルアクリレート 70 重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 35 重量部、メタクリル酸 25 重量部、重合開始剤としてパーブチル O（日本油脂（株）製の *tert*-ブチルパーオキシオクトエート）6.5 重量部の混合液を上記の反応容器の滴下漏斗に仕込み、2 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同温度で 15 時間反応させて、固形分の酸価が 70 KOHmg/g、数平均分子量が約 12500（分子量の測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる）のカルボキシル基含有ビニル系共重合体のメチルエチルケトン溶液を得た。次に、15 重量部の C. I. ピグメントブルー 15:3 と上記のカルボキシル基含有ビニル系共重合体のメチルエチルケトン溶液 15 重量部とジメチルエタノールアミン 0.8 重量部とイオン交換水 44.2 重量部を一次混合攪拌後、ビーズミルに投入して分散した。得られた分散液に水を加えて倍に希釈した後、攪拌機で攪拌しながら 1 規定塩酸を加えて pH を 3~5 とし、上記のカルボキシル基含有ビニル系共重合体を不溶化させ C. I. ピグメントブルー 15:3 に固着させることで、カルボキシル基含有ビニル系共重合体で包含された C. I. ピグメントブルー 15:3 の分散体を得た。これを吸引濾過した後、水洗いして、カルボキシル基含有ビニル系共重合体で包含された C. I. ピグメントブルー 15:3 の含水ケーキを得た。この含水ケーキを攪拌機で攪拌しながら、10%水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を 8.5~9.5 とし、更に 1 時間攪拌を続けた後、水を加えて、不揮発分が 25%となるように調整して、さらに 0.4  $\mu$ m のフィルターで濾過して粗大粒子を除去して、目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラック UP A 150 で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は 100 nm であった。また、セイコー電子（株）製熱走査型熱量計（示差走査熱量計：DSC）DSC 200 で着色剤のガラス転移温度を測定したところ、得られた着色剤のポリマーの

ガラス転移温度は16℃であった。

#### <架橋構造を有する重合体で油性染料を包含した着色剤の製造>

(着色剤 5-1: シアン着色剤)

前記(着色剤 2-1)で製造した重合体(A) 30重量部にトルエン100重量部を加えて溶解させ、油性染料Vail Fast Blue 2606(オリエント化学製) 20重量部を加えてビーズミル分散機を用いて分散した後、使用したビーズを濾別して得た液に、さらにパラメンタンジアミン1.5重量部を添加して攪拌機で混合溶解させた。

次いで、攪拌ならびに超音波照射を行ないながら、この有機溶媒相にイオン交換水100重量部を滴下して乳化させた。この乳化物を減圧下60℃でトルエンを完全に除去した後に80℃で5時間かけて架橋反応を行った。その後、水酸化カリウムでpHを8前後に調整し、0.4μmのフィルターを通過させて目的の着色剤の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は180nmであった。なお、固形分濃度は、34%であった。

#### <表面にポリマー基が結合した顔料の製造>

(着色剤 6-1: ブラック顔料)

WO 99 51 69並びに特開平2000-95987号公報の実施例 III および実施例 IV に記載された方法によって目的の表面にポリマー基が結合した顔料を得た。詳細を以下に記す。

反応容器に、11.4gの亜硝酸ナトリウムと、28.0gのスルファニル酸と、0℃の水1200gとを仕込み、スルファニル酸のジアゾニウム塩を生成させ、そこに、カーボンブラック顔料であるラーベンC 200gを添加し、窒素の発生がなくなったところで、反応混合物を濃縮し、高温で反応をさらに進めた。生成した混合物をエタノールで12時間ソックスレー抽出して出発物質と反応副産物とを除去し、再び水に溶解して、濾過を行い、約20wt%のスルファニル酸処理カーボンブラック顔料分散液を得た。次いで、別の反応容器に3.6gの

アミノスチレンと、2.1 gの亜硝酸ナトリウムと、150 gの水とを仕込み、4-アミノスチレンのジアゾニウム塩を生成させ、エタノール10 gに生成したジアゾニウム塩を溶解した。スルファニル酸処理カーボンブラック顔料分散液を上記のジアゾニウム塩溶液に加え、攪拌しながら18時間反応させた後、濾過し、さらにソックスレー抽出による精製で、4-アミノスチレンを表面に付加したカーボンブラックの顔料分散液を得た。次に、反応容器中で、窒素雰囲気下で30 gの脱イオン水を90℃で脱ガス後、反応容器に28.13 gの上記の4-アミノスチレンを表面に付加したカーボンブラックの顔料分散液と、2.0 gのメタクリル酸メチルと、2.0 gのアクリル酸ブチルと、3.0 gの脱イオン水に溶かした1.0 gのポリエチレングリコール2000モノメチルエーテルアクリル酸塩との混合物を20分かけて滴下した。これに過硫酸カリウム0.22 gを添加し、80℃で18時間反応させた。得られた生成物を減圧下で濃縮し、アセトンでソックスレー抽出して未付加ポリマーを除去し、目的の表面にポリマー基が結合した顔料の分散液を得た。

#### 〔インクの調製〕

以下の組成を有するインク(表1～表32参照)を次の操作によって調製した。予め、調整しておいた水性媒体を、攪拌している状態にある上記で得た着色剤の分散液に徐々に滴下し、滴下終了後、充分に攪拌した。これを、5  $\mu$ mのメンブランフィルターで濾過してインクを得た。

下記表1中の“実1”は実施例1のインクを、“比1”は比較例1のインクをそれぞれ表し、表1の他の番号および他の表の番号についても同様である。

下記表1～表32中のインク組成に関する数値は、各構成物のインク全量に対する含有量を重量%で示したものである。着色剤は、その分散液の形態で添加する。ゆえに、添加するその分散液の量は、着色剤のインク中での含有量とその着色剤の分散液の固形分濃度から計算される。

また、オルフィンE1010(日信化学工業製)、オルフィンSTG(日信化学工業製)、サーフィノール465(エアープロダクト社製)は、アセチレングリコール系界面活性剤である。サーフィノール61(エアープロダクト社製)は、ア

セチレンアルコール系界面活性剤である。

また、下記表 1～表 3 1 中の表面張力は、協和界面科学製の自動表面張力計 C BVP-Z 型で測定されたものである。

なお、実施例のインクは、 $\Delta SP$  がいずれも  $1.0 \text{ cal/cm}^3$  以上である。

着色剤、式 (1) で示される化合物および式 (2) で示される化合物に関して、上段の数値は前記含有量を示し、下段の標記は、着色剤、式 (1) で示される化合物および式 (2) で示される化合物の種類を示している。

すなわち、表中の上記標記で示される化合物は、以下の通りである。

[1-1]: 式 (1) で示される化合物であって、R がネオペンチル基であり、n が 1.0 で、m が 1.5 であり、M が水素原子である。

[1-2]: 式 (1) で示される化合物であって、R がtert-ブチル基であり、n が 1.0 で、m が 2.0 であり、M が水素原子である。

[1-3]: 式 (1) で示される化合物であって、R が 1,3-ジメチルブチル基であり、n が 0 で、m が 4.5 であり、M が水素原子である。

[1-4]: 式 (1) で示される化合物であって、R がイソブチル基であり、n が 3.0 で、m が 1.0 であり、M が水素原子である。

[1-5]: 式 (1) で示される化合物であって、R がn-ヘキシル基 50% と 2-エチルヘキシル基 50% の混合であり、n-ヘキシルの n が 4.0 で、m が 1.0 であり、2-エチルヘキシルの n が 2.0 で、m が 1.0 であり、n-ヘキシル、2-エチルヘキシルともに M は燐酸カリウムである。

[1-6]: 式 (1) で示される化合物であって、R が 1,1-ジメチルブチル基であり、n が 7.0 で、m が 1.0 であり、M が燐酸ナトリウムである。

[1-7]: 式 (1) で示される化合物であって、R がシクロヘキシル基 50% と n-ヘプチル基 50% の混合であり、シクロヘキシル基の n が 9.0 で、m が 1.0 であり、M がスルホン酸ナトリウムであり、n-ヘプチル基の n が 3.5 で、m が 2.0 であり、燐酸カリウムである。

[1-8]: 式 (1) で示される化合物であって、R がネオペンチル基 50% と n-



ベンチル基 30%、イソベンチル基 20%の混合である。ネオベンチル基の  $n$  が 0 で  $m$  が 1.0 であり、 $M$  が  $K^+$  であり、 $n$ -ベンチル基の  $n$  が 2.5 で  $m$  が 1.0 であり、 $M$  がスルホン酸アンモニウムであり、イソベンチル基の  $n$  が 3.0 で  $m$  が 1.5 であり、 $M$  が水素原子である。

[1-9]: 式 (1) で示される化合物であって、 $R$  がシクロヘキシル基 50% と  $n$ -ヘプチル基 50% の混合であり、シクロヘキシル基の  $k$  が 9.0 で  $m$  が 1.0 であり、 $M$  が硼酸アンモニウムであり、 $n$ -ヘプチル基の  $k$  が 3.5 で  $m$  が 2.0 であり、 $M$  が硼酸トリエタノールアミンである。

[1-10]: 式 (1) で示される化合物であって、 $R$  が  $n$ -ヘキシル基 50% と 2-エチルヘキシル基 50% の混合であり、 $n$ -ヘキシルの  $n$  が 4.0 で  $m$  が 1.0 であり、2-エチルヘキシルの  $n$  が 2.0 で  $m$  が 1.0 であり、 $n$ -ヘキシル、2-エチルヘキシルともにスルホン酸トリエタノールアミンである。

[1-11]: 式 (1) で示される化合物であって、 $R$  がシクロヘキシル基 50% と  $n$ -ヘプチル基 50% の混合であり、シクロヘキシル基の  $n$  が 9.0 で  $m$  が 1.0 であり、 $M$  が硼酸カリウムであり、 $n$ -ヘプチル基の  $n$  が 3.5 で  $m$  が 2.0 であり、 $M$  が硼酸アンモニウムである。

[1-12]: 式 (1) で示される化合物であって、 $R$  がネオベンチル基 50% と  $n$ -ベンチル基 30%、イソベンチル基 20% の混合である。ネオベンチル基の  $n$  が 0 で  $m$  が 1.0 であり、 $M$  が  $K^+$  であり、 $n$ -ベンチル基の  $n$  が 2.5 で  $m$  が 1.0 であり、 $M$  がスルホン酸アンモニウムであり、イソベンチル基の  $n$  が 3.0 で  $m$  が 1.5 であり、 $M$  が磷酸ナトリウムである。

[1-13]: 式 (1) で示される化合物であって、 $R$  が  $n$ -ヘキシル基 50% と 2-エチルヘキシル基 50% の混合であり、 $n$ -ヘキシルの  $k$  が 4.0 で  $m$  が 1.0 であり、2-エチルヘキシルの  $k$  が 2.0 で  $m$  が 1.0 であり、 $n$ -ヘキシル、2-エチルヘキシルともに硼酸カリウムである。

[1-14]: 式 (1) で示される化合物であって、 $R$  が  $n$ -ブチル基 50% と  $n$ -ヘプチル基 50% の混合であり、 $n$ -ブチル基の  $k$  が 9.0 で  $m$  が 1.0 であり、 $M$  が磷酸アンモニウムであり、 $n$ -ヘプチル基の  $k$  が 3.5 で  $m$  が 2.0 であり、 $M$  が磷酸トリエタノールアミンである。

[1-15]: 式(1)で示される化合物であって、Rがシクロヘキシル基50%とn-ヘプチル基50%の混合であり、シクロヘキシル基のkが9.0でmが1.0であり、Mが硼酸アンモニウムであり、n-ヘプチル基のkが3.5でmが2.0であり、Mが硼酸トリエタノールアミンである。

[1-16]: 式(1)で示される化合物であって、Rがネオペンチル基であり、nが1.0で、mが1.5であって、Mがナトリウムである。

[1-17]: 式(1)で示される化合物であって、Rがt-ブチル基であり、nが1.0で、mが2.0であって、Mがトリエタノールアミンである。

[1-18]: 式(1)で示される化合物であって、Rがイソブチル基であり、nが3.0でmが1.0であって、Mがアンモニアである。

[1-19]: 式(1)で示される化合物であって、Rがn-ヘキシル基でnが4.0でmが1.0のものと、Rが2-エチルヘキシル基でnが2.0でmが1.0であるものの1:1混合物であって、Mはカリウムである。

[1-20]: 式(1)で示される化合物であって、Rがシクロヘキシル基50%とn-ヘプチル基50%の混合であり、シクロヘキシル基のnが9.0でmが1.0であり、Mが水素原子であり、n-ヘプチル基のnが3.5でmが2.0であり、Mが磷酸ナトリウムである。

[1-21]: 式(1)で示される化合物であって、Rがネオペンチル基50%とn-ペンチル基30%、イソペンチル基20%の混合である。ネオペンチル基のnが0でmが1.0であり、MがK<sup>+</sup>であり、n-ペンチル基のnが2.5でmが1.0であり、Mが硼酸アンモニウムであり、イソペンチル基のnが3.0でmが1.5であり、Mが水素原子である。

[1-22]: 式(1)で示される化合物であって、Rがn-ヘキシル基50%と2-エチルヘキシル基50%の混合であり、n-ヘキシルのnが4.0でmが1.0であり、2-エチルヘキシルのnが2.0でmが1.0であり、n-ヘキシル、2-エチルヘキシルともにスルホン酸カリウムである。

[1-23]: 式(1)で示される化合物であって、Rがシクロヘキシル基50%とn-ヘプチル基50%の混合であり、シクロヘキシル基のnが9.0でmが1.0であり、Mが水素原子であり、n-ヘプチル基のnが3.5でmが2.0であ

り、Mが磷酸ナトリウムである。

[1-24]: 式(1)で示される化合物であって、Rがネオペンチル基50%とn-ペンチル基30%、イソペンチル基20%の混合である。ネオペンチル基のnが0でmが1.0であり、MがK<sup>+</sup>であり、n-ペンチル基のnが2.5でmが1.0であり、Mが硼酸アンモニウムであり、イソペンチル基のnが3.0でmが1.5であり、Mが水素原子である。

[1-25]: 式(1)で示される化合物であって、Rがシクロヘキシル基50%とn-ヘプチル基50%の混合であり、シクロヘキシル基のnが9.0でmが1.0であり、Mが硼酸ナトリウムであり、n-ヘプチル基のnが3.5でmが2.0であり、Mが硼酸アンモニウムである。

[2-1]: 式(2)で示される化合物であって、nが2でEPはエチレンオキシのみである。

[2-2]: 式(2)で示される化合物であって、nが0.8でEPはエチレンオキシのみである。

[2-3]: 式(2)で示される化合物であって、nが4でEPはエチレンオキシ3に対してプロピレンオキシが1の比である。

[2-4]: 式(2)で示される化合物であって、nが1.5でEPはエチレンオキシのみである。

[2-5]: 式(2)で示される化合物であって、nが2.8でEPはエチレンオキシのみである。

[2-6]: 式(2)で示される化合物であって、nが3.5でEPはエチレンオキシのみである。

[2-7]: 式(2)で示される化合物であって、nが10でありEPはエチレンオキシのみである。

[2-8]: 式(2)で示される化合物であって、nが4.5であり、EPはエチレンオキシのみである。

[2-9]: 式(2)で示される化合物であって、nが4で、EPはエチレンオキシのみである。

[2-10]: 式(2)で示される化合物であって、EPがエチレンオキシ3とプロピレンオキシ1の割合でnが5である。

[2-11]: 式(2)で示される化合物であって、EPがエチレンオキシのみでnが3である。

表1

	実 1	実 2	実 3	実 4	実 5	実 6	実 7	実 8
着色剤	7.5 1-1	4.5 1-2	5.5 1-3	5.0 1-4	7.5 1-1	4.5 1-2	5.5 1-3	5.0 1-4
オルフィンE1010	1.0						0.5	
オルフィンSTG			1.0					0.7
サーフィノール465		1.2						
サーフィノール61				0.5	1.0	1.0	0.5	0.3
DEGmBE	5.0				5.0			
TEGmBE		10.0		5.0			4.0	
PGmBE							1.0	
1,2-ペンタンジオール				2.0				
1,2-ヘキサジオール		3.0	5.0	3.0		5.0		5.0
1,6-ヘキサジオール			5.0					
グリセリン	14.0	9.0	9.0	14.0	14.0	9.0	12.0	12.0
ジエチレングリコール		5.0	7.0			5.0		
チオジグリコール			3.5				3.5	
トリメチロールプロパン								1.0
1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン				2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
トリエタノールアミン	0.8	0.9	1.0	0.7			0.9	0.9
水酸化カリウム			0.1		0.1	0.1		
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	34	32	34	34	35	33	32	32

表2

	実 9	実 10	実 11	実 12	実 13	実 14	実 15	実 16
着色剤	7.0 1-1	7.0 1-1	7.5 1-1	4.5 1-2	5.5 1-3	7.5 1-1	7.5 1-1	5.5 1-1
オルフィンE1010			1.0			1.0		
オルフィンSTG		1.0			1.0			
サーフィノール465	0.5			1.2				
サーフィノール61	0.6							
DEGmBE	4.0			2.5	7.0			
TEGmBE			5.0				8.0	
PGmBE		2.0						
DPGmBE	1.0				3.0			
1, 2-ヘキサンジオール	3.0	7.0	5.0	4.5	1.0			5.0
1, 6-ヘキサンジオール					5.0			
グリセリン	10.0	10.0	12.0	10.0	10.0	12.0	12.0	12.0
ジエチレングリコール		2.0			7.0			
テトラエチレングリコール				5.0				
チオジグリコール		3.0			3.5			
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン	2.0							
トリエタノールアミン	0.9		0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8
水酸化カリウム		0.1						
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	30	32	33	33	32	33	35	34

表 3

	実 17	実 18	実 19	実 20	実 21	実 22	実 23	実 24
着色剤	7.5 1-1	7.5 1-1	7.5 1-1	7.5 1-1	7.5 1-1	7.5 1-1	7.5 1-1	7.5 1-5
オルフィンE1010						1.0		1.0
サーフィノール61	0.5					0.5		
DEGmBE		8.0						5.0
TEGmBE				5.0			3.0	
PGmBE				1.0				
1, 2-ペンタンジオール			4.0		2.0			
1, 2-ヘキサジオール					3.0		5.0	
グリセリン	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	14.0
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン	2.0			2.0		1.0		
トリエタノールアミン	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8			0.8
水酸化カリウム						0.10	0.10	
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	35	35	34	36	34	31	36	34

表 4

	実 25	実 26	実 27	実 28	実 29	実 30	実 31	実 32
着色剤	4.5 1-6	5.5 1-7	5.0 1-8	7.5 1-20	4.5 1-20	5.5 1-20	3.0 3-1	5.0 3-2
オルフィンE1010			0.5	1.0				1.0
オルフィンSTG		1.0				0.5	1.0	
サーフィノール465	1.2				1.2			
サーフィノール61			0.5					
DEGmBE				5.0			7.0	
TEGmBE	10.0		5.0		10.0			6.0
PGmBE							2.0	
1, 2-ペンタンジオール			2.0					
1, 2-ヘキサジオール	3.0	5.0	3.0			1.0		2.0
1, 6-ヘキサジオール		5.0				5.0		
グリセリン	9.0	9.0	14.0	10.0	9.0	9.0	14.0	15.0
ジエチレングリコール	5.0	7.0			5.0	7.0		
テトラエチレングリコール						3.5		
チオジグリコール		3.5						
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン			2.0			2.0		
トリエタノールアミン	0.9	1.0	0.7	0.8	0.9	0.8		0.9
水酸化カリウム		0.1					0.1	
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	32	34	31	33	32	32	32	34

表 5

	実 33	実 34	実 35	実 36
着色剤	5.0 3-3	5.5 3-4	5.0 3-4	5.5 3-4
オルフィンE1010			1.0	
サーフィノール465	1.0			
サーフィノール61	0.5	1.0		
DEGmBE	8.0	8.0		
TEGmBE				4.0
PGmBE		2.0		
1, 2-ヘキサンジオール			5.0	5.0
グリセリン	15.0	7.0	15.0	15.0
ジエチレングリコール		5.0		
テトラプロピレングリコール		5.0		
トリメチロールプロパン	1.0			1.0
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン		2.0		
トリエタノールアミン	0.5	0.9	0.9	0.3
水酸化カリウム	0.05	0.1		0.1
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	31	28	34	31



表 6

	実 37	実 38	実 39	実 40	実 41	実 42	実 43	実 44
着色剤	4.0 4-1	3.0 4-2	4.0 4-1	3.0 4-2	4.0 4-1	3.0 4-2	4.0 4-1	3.0 4-2
オルフィンE1010	1.0						0.5	
オルフィンSTG			1.0					0.7
サーフィノール465		1.2						
サーフィノール61				0.5	1.0	1.0	0.5	0.3
DEGmBE	5.0				5.0			
TEGmBE		10.0		5.0			4.0	
PGmBE							1.0	
DPGmBE								
1, 2-ベンタンジオール				2.0				
1, 2-ヘキサジオール		3.0	5.0	3.0		5.0		5.0
1, 6-ヘキサジオール			5.0					
グリセリン	14.0	9.0	9.0	14.0	14.0	9.0	12.0	12.0
ジエチレングリコール		5.0	7.0			5.0		
テトラエチレングリコール								
チオジグリコール			3.5				3.5	
トリメチロールプロパン								1.0
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン				2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
トリエタノールアミン	0.8	0.9	1.0	0.7			0.9	0.9
水酸化カリウム			0.1		0.1	0.1		
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	34	32	34	34	35	33	32	32

表 7

	実 45	実 46	実 47	実 48	実 49	実 50	実 51	実 52
着色剤	4.0 4-1	3.0 4-2	4.0 4-1	3.0 4-2	4.0 4-1	3.0 4-2	4.0 4-1	3.0 4-2
オルフィンE1010			1.0					
オルフィンSTG		1.0						
サーフィノール465	0.5							
サーフィノール61	0.5					0.5		0.3
DEGmBE	4.0						8.0	
TEGmBE				8.0				
PGmBE		2.0						
DPGmBE	1.0							
1, 2-ベンタンジオール								4.0
1, 2-ヘキサジオール	3.0	7.0			5.0			
1, 6-ヘキサジオール								
グリセリン	10.0	10.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
ジェチレングリコール		2.0						
チオジグリコール		3.0						
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン	2.0					2.0		
トリエタノールアミン	0.9		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
水酸化カリウム		0.1						
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	30	32	33	35	34	35	35	34

表 8

	実 53	実 54	実 55	実 56
着色剤	4.0 4-1	3.0 4-2	7.0 6-1	7.0 6-1
オルフィンE1010			1.0	
オルフィンSTG				1.0
DEGmBE			3.0	2.0
TEGmBE	5.0			1.0
PGmBE	1.0			
1, 2-ペンタンジオール		2.0		2.0
1, 2-ヘキサジオール		3.0	2.0	
グリセリン	12.0	12.0	12.0	12.0
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン	2.0			
トリエタノールアミン	0.8	0.8	0.5	0.9
水酸化カリウム			0.1	
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.03
水	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	36	34	33	29

表 9

	実 57	実 58	実 59	実 60	実 61	実 62	実 63	実 64
着色剤	7.5 1-1	4.5 1-2	5.5 1-3	5.5 1-3	5.0 1-4	7.5 1-1	4.5 1-2	5.5 1-3
オルフィンE1010	1.0							0.5
オルフィンSTG			1.0	1.0				
サーフィノール465		1.2						
サーフィノール61					0.5	1.0	1.0	0.5
DEGmBE		2.5	7.0			5.0		
TEGmBE	5.0				5.0			4.0
PGmBE								1.0
DPGmBE			3.0					
1, 2-ペンタンジオール					2.0			
1, 2-ヘキサジオール		4.5	1.0	5.0	3.0		5.0	
1, 6-ヘキサジオール			5.0	5.0				
グリセリン	12.0	10.0	7.0	7.0	10.0	10.0	7.0	10.0
マルチトール	3.5	2.5						
マルトース			3.0					
エリスリトール		2.5						
イソマルトオリゴ糖			2.0					
ソルビトール				3.0				
フラクトース					3.0			
キシリトール						5.0		
グルコース							3.0	
キシロース								5.0
ジエチレングリコール			7.0				5.0	
チオジグリコール			3.5	3.5				3.5
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン					2.0	2.0	2.0	2.0
トリエタノールアミン	0.8	0.9	1.0	1.0	0.7			0.9
水酸化カリウム			0.1	0.1		0.1	0.10	
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	34	34	31	35	35	36	34	33

表 10

	実 65	実 66	実 67	実 68	実 69	実 70	実 71	実 72
着色剤	5.0 1-4	7.0 1-1	7.0 1-1	7.5 1-1	7.5 1-1	7.5 1-1	7.5 1-1	7.5 1-1
オルフィンE1010				1.0				
オルフィンSTG	0.7		1.0					
サーフィノール465		0.5						
サーフィノール61	0.3	0.5					0.5	
DEGmBE		4.0						8.0
TEGmBE					8.0			
PGmBE			2.0					
DPGmBE		1.0						
1, 2-ヘキサンジオール	5.0	3.0	7.0			5.0		
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
マルチトール	1.0	2.5		1.0		2.0		
マルトース				3.0			2.0	
エリスリトール					2.0			
マンニトール	2.0						1.0	
ソルビトール			2.0		3.0			
フラクトース						2.0		
キシリトール		2.5		1.0				
キシロース			3.0					4.0
ジエチレングリコール			2.0					
チオジグリコール			3.0					
トリメチロールプロパン	1.0							
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン	2.0	2.0					2.0	
トリエタノールアミン	0.9	0.9		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
水酸化カリウム			0.1					
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	33	31	33	34	36	35	36	38

表 1 1

	実 73	実 74	実 75	実 76	実 77	実 78	実 79	実 80
着色剤	7.5 1-1	7.5 1-1	7.5 1-1	7.5 1-1	7.5 1-1	7.5 1-5	4.5 1-6	5.5 1-7
オルフィンE1010				1.0		1.0		
オルフィンSTG								1.0
サーフィノール465							1.2	
サーフィノール61				0.5				
DEGmBE						6.0		
TEGmBE		5.0			3.0		10.0	
PGmBE		1.0						
1, 2-ペンタンジオール	4.0		2.0					
1, 2-ヘキサンジオール			3.0		5.0		3.0	5.0
1, 6-ヘキサンジオール								5.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	9.0	9.0
マルチトール			2.0	2.0			2.0	
マルトース						1.0		
エリスリトール					1.0			
イソマルトオリゴ糖				1.0				1.0
ソルビトール		4.0					1.0	1.0
キシリトール	4.0		2.0		2.0			1.0
キシロース						2.0	1.0	
ジエチレングリコール							5.0	7.0
チオジグリコール								3.5
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン		2.0		1.0			2.0	
トリエタノールアミン	0.8	0.8	0.8			0.8	0.9	1.0
水酸化カリウム				0.10	0.10			0.1
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	35	37	35	32	37	35	33	35

表 1 2

	実 81	実 82	実 83	実 84	実 85	実 86	実 87
着色剤	5.0 1-8	3.0 3-1	5.0 3-2	5.0 3-3	5.5 3-4	5.0 3-2	5.0 3-3
オルフィンE1010	0.5		1.0			1.0	
オルフィンSTG		1.0					
サーフィノール465				1.0			
サーフィノール61	0.5			0.5	1.0		
DEGmBE		7.0		8.0	8.0		
TEGmBE	5.0		6.0				4.0
PGmBE		2.0			2.0		
1, 2-ペンタンジオール	2.0						
1, 2-ヘキサジオール	3.0		2.0			5.0	5.0
グリセリン	10.0	11.0	11.0	11.0	7.0	10.0	10.0
マルチトール	1.0		1.0		2.0		2.0
マルトース	1.0			2.0			
エリスリトール	1.0					1.0	
イソマルトオリゴ糖			1.0			1.0	
ソルビトール		1.0		2.0		2.0	
フラクトース			1.0				2.0
キシリトール		1.0			2.0		
キシロース		2.0					
ジエチレングリコール					5.0		
テトラプロピレングリコール					5.0		
トリメチロールプロパン				1.0			1.0
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン	2.0				2.0		
トリエタノールアミン	0.7		0.9	0.5	0.8	0.9	0.3
水酸化カリウム		0.1		0.05	0.1		0.1
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	32	33	35	32	30	35	32

表 13

	実 88	実 89	実 90	実 91	実 92	実 93	実 94	実 95
着色剤	4.0 4-1	3.0 4-2	4.0 4-1	3.0 4-2	4.0 4-1	3.0 4-2	4.0 4-1	3.0 4-2
オルフィンE1010	1.0						0.5	
オルフィンSTG			1.0					0.7
サーフィノール465		1.2						
サーフィノール61				0.5	1.0	1.0	0.5	0.3
DEGmBE	5.0				5.0			
TEGmBE		10.0		5.0			4.0	
PGmBE							1.0	
1, 2-ペンタンジオール				2.0				
1, 2-ヘキサジオール		3.0	5.0	3.0		5.0		5.0
1, 6-ヘキサジオール			5.0					
グリセリン	10.0	7.0	7.0	12.0	12.0	7.0	10.0	10.0
マルチトール	3.5	2.5						
マルトース			3.0					
エリスリトール		2.5						
イソマルトオリゴ糖			2.0					
ソルビトール				3.0				
フラクトース					3.0			
キシリトール						5.0		
グルコース							3.0	
キシロース								5.0
ジエチレングリコール		5.0	7.0			5.0		
チオグリコール			3.5				3.5	
トリメチロールプロパン								1.0
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン				2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
トリエタノールアミン	0.8	0.9	1.0	0.7			0.9	0.9
水酸化カリウム			0.1		0.1	0.1		
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	35	33	35	35	36	34	33	33



表 1 4

	実 96	実 97	実 98	実 99	実 100	実 101	実 102	実 103
着色剤	4.0 4-1	3.0 4-2	4.0 4-1	3.0 4-2	4.0 4-1	3.0 4-2	4.0 4-1	3.0 4-2
オルフィンE1010			1.0					
オルフィンSTG		1.0						
サーフィノール465	0.5							
サーフィノール61	0.5					0.5		
DEGmBE	4.0						8.0	
TEGmBE				8.0				
PGmBE		2.0						
DPGmBE	1.0							
1, 2-ペンタンジオール								4.0
1, 2-ヘキサジオール	3.0	7.0			5.0			
1, 6-ヘキサジオール								
グリセリン	8.0	8.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
マルチトール	1.0	2.5		1.0		2.0		
マルトース				3.0			2.0	
エリスリトール					2.0			
イソマルトオリゴ糖								
マンニトール	2.0						1.0	
ソルビトール			2.0		3.0			
フラクトース						2.0		
キシリトール		2.5		1.0				
グルコース								
キシロース			3.0					4.0
ジエチレングリコール								
チオグリコール		3.0						
トリメチロールプロパン								
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン	2.0					2.0		
トリエタノールアミン	0.9		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
水酸化カリウム		0.1						
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	31	33	34	36	35	36	36	35

表 1 5

	実 104	実 105	実 106
着色剤	4.0 4-1	3.0 4-2	7.0 6-1
サーフィノール 4 6 5			1.0
T E G m B E	5.0		3.0
P G m B E	1.0		
1, 2-ペンタンジオール		2.0	
1, 2-ヘキサジオール		3.0	3.0
グリセリン	10.0	10.0	12.0
マルチトール			3.0
ソルビトール		4.0	
キシリトール	4.0		3.0
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン	2.0		
トリエタノールアミン	0.8	0.8	0.5
水酸化カリウム			0.1
プロキセル X L-2	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	37	35	33

表 16

	実 107	実 108	実 109	実 110	実 111	実 112	実 113	実 114
着色剤	7.5 1-1	4.5 1-2	5.5 1-3	5.0 1-4	3.0 3-1	5.0 3-2	5.0 3-3	5.5 3-4
オルフィンE1010	1.0					1.0		
オルフィンSTG			0.5					1.0
サーフィノール465		1.2					1.0	
サーフィノール61				0.5			0.5	
DEGmBE					7.0		8.0	10.0
TEGmBE				3.0		6.0		
PGmBE								2.0
DPGmBE					2.0			
DPDmBE					2.0			
1, 2-ベンタンジオール				5.0				
1, 2-ヘキサジオール			1.0					
式(1)で示される化合物	5.0 1-1	10.0 1-2	10.0 1-3	8.0 1-4	7.0 1-5	6.0 1-6	10.0 1-7	6.0 1-8
グリセリン	9.0				14.0	15.0	15.0	7.0
ジエチレングリコール			7.0					5.0
ジプロピレングリコール		5.0						
テトラエチレングリコール				9.0				
テトラプロピレングリコール								5.0
チオジグリコール			3.5			2.0		
トリメチロールプロパン							1.0	
マルチトール							1.0	
1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン				2.0				
トリエタノールアミン	0.8	0.9	1.0	0.7	0.9	0.9	0.5	0.9
水酸化カリウム			0.1	0.1			0.05	0.1
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	32	32	32	34	31	32	32	31

表 17

	実 115	実 116	実 117	実 118	実 119	実 120	実 121	実 122
着色剤	7.5 1-1	4.5 1-2	5.5 1-3	5.0 1-4	3.0 3-1	5.0 3-2	5.0 3-3	5.5 3-4
オルフィンE1010	1.0					1.0		
オルフィンSTG			3.5					1.0
サーフィノール465		1.2					1.0	
サーフィノール61				0.5			0.5	
DEGmBE		2.5	7.0		7.0		8.0	10.0
TEGmBE	5.0			3.0		6.0		
PGmBE								2.0
DPGmBE			3.0		2.0			
DPDmBE			3.0		2.0			
1, 2-プロパンジオール						6.0		
1, 2-ペンタンジオール				5.0				
1, 2-ヘキサジオール		4.5	1.0					
式(1)で示される化合物				8.0 1-4	7.0 1-5		10.0 1-9	6.0 1-8
1, 5-ペンタンジオール	5.0			2.0		1.0		
グリセリン	9.0	8.0	7.0	8.0	14.0	10.0	10.0	7.0
式(2)で示される化合物	8.0 2-1	10.0 2-2	2.0 2-3	8.0 2-4	10.0 2-5	6.0 2-6	10.0 2-7	6.0 2-8
マルトース			3.0					
ジエチレングリコール								5.0
ジプロピレングリコール		5.0						
テトラエチレングリコール				1.0				
トリメチロールプロパン							2.0	
1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン				2.0				
トリエタノールアミン	0.8	0.9	1.0	0.7	0.9	0.9	0.5	0.9
水酸化カリウム			0.1				0.05	0.1
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	33	32	31	34	34	32	33	29

表 18

	実 123	実 124	実 125	実 126
着色剤	5.0 1-4	3.0 3-1	5.0 3-3	5.5 3-4
オルフィンSTG				1.0
サーフィノール465	0.5		1.0	
サーフィノール61			0.5	
DEGmBE		7.0	8.0	10.0
TEGmBE	3.0			
PGmBE		2.0		2.0
1, 2-ペンタンジオール	5.0			
式(1)で示される化合物	8.0 1-4	7.0 1-10	10.0 1-11	6.0 1-12
1, 5-ペンタンジオール	2.0			
グリセリン	8.0	14.0	10.0	7.0
マルトース				5.0
エリスリトール				1.0
マンニトール	3.0			
ソルビトール	2.0			
フラクトース		2.0	3.0	
キシリトール		2.5		
キシロース			2.0	
ジエチレングリコール				5.0
テトラエチレングリコール	1.0			
テトラプロピレングリコール				5.0
トリメチロールプロパン			1.0	
トリメチロールエタン			1.0	
1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	2.0			
安息香酸ナトリウム	0.1			
トリエタノールアミン	0.7	0.9	0.5	0.9
水酸化カリウム			0.05	0.1
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	34	34	33	33

表 19

	実 127	実 128	実 129	実 130	実 131	実 132	実 133	実 134
着色剤	7.5 1-1	4.5 1-2	5.5 1-3	5.0 1-4	3.0 1-1	5.0 1-2	5.0 1-3	5.5 1-4
オルフィンE1010	1.0					1.0		
オルフィンSTG			0.5					1.0
サーフィノール465		1.2					1.0	
サーフィノール61				0.5			0.5	
DEGmBE		2.5	7.0		7.0		8.0	10.0
TEGmBE	5.0			3.0		6.0		
PGmBE								2.0
DPGmBE					2.0			
DPDmBE			3.0					
1, 2-プロパンジオール						6.0		
1, 2-ペンタンジオール				5.0				
1, 2-ヘキサジオール		4.5	1.0					
1, 5-ペンタンジオール	5.0							
1, 6-ヘキサジオール			5.0					
グリセリン	9.0	8.0	7.0	8.0	14.0	7.0	10.0	7.0
式(2)で示される化合物	3.0 2-9		2.0 2-10	3.0 2-11				
マルチトール		2.5						
マルトース	3.5		3.0			3.0		5.0
エリスリトール		2.5						
イソマルトオリゴ糖			2.0					1.0
マンニトール				3.0				
ソルビトール				2.0				
フラクトース					2.0		3.0	
キシリトール					2.5			
グルコース						2.0		
キシロース							2.0	
ジエチレングリコール			7.0					5.0
ジプロピレングリコール		5.0						
テトラエチレングリコール				1.0				
テトラプロピレングリコール								5.0
チオジグリコール			3.5			2.0		
トリメチロールプロパン							1.0	
トリメチロールエタン							1.0	
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン				2.0				

表 19 (続き)

トリエタノールアミン	0.8	0.9	1.0	0.7	0.9	0.9	0.5	0.9
水酸化カリウム			0.1				0.5	0.1
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	33	32	31	34	34	32	32	29

表 20

	実 135	実 136	実 137	実 138	実 139	実 140	実 141	実 142
着色剤	7.5 1-1	4.5 1-2	5.5 1-3	5.0 1-4	3.0 3-1	5.0 3-2	5.0 3-3	5.0 3-4
オルフィンE1010	0.1					0.05		
オルフィンSTG			0.5					0.05
サーフィノール465		0.1					1.0	
サーフィノール61				0.05				
DEGmBE		0.5	0.7		0.3		0.5	
TEGmBE	1.0			0.5		0.6		
DPGmBE					0.3			
DPDmBE			0.3					
DPGmME								1.5
TEGmME								1.5
1, 2-プロパンジオール						0.6		
1, 2-ペンタンジオール				5.0				
1, 2-ヘキサジオール		0.5	0.5					
式(1)で示される化合物				0.5 1-4	0.5 1-5		0.5 1-15	0.8 1-18
1, 5-ペンタンジオール	5.0			2.0		1.0		
グリセリン	9.0	8.0	7.0	8.0	14.0	10.0	10.0	7.0
式(2)で示される化合物	8.0 2-1	10.0 2-2	2.0 2-3	8.0 2-4	10.0 2-5	6.0 2-6	10.0 2-7	6.0 2-8
マルチトール	3.5							
マルトース			3.0					
ジエチレングリコール								5.0
ジプロピレングリコール		5.0						
テトラエチレングリコール				1.0				
トリメチロールプロパン							1.0	
トリメチロールエタン							1.0	
1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン				2.0				
トリエタノールアミン	0.8	0.9	1.0	0.7	0.9	0.9	0.5	0.9
水酸化カリウム			0.1				0.05	0.1
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	42	39	40	42	44	45	41	40



表 2 1

	実 143	実 144	実 145	実 146	実 147	実 148	実 149	実 150
着色剤	7.5 1-9	7.5 1-10	4.5 1-11	5.5 1-12	5.0 1-13	7.5 1-14	7.5 1-15	7.5 1-16
オルフィンE1010	1.0	1.0				1.0	1.0	1.0
オルフィンSTG				0.5				
サーフィノール465			1.2					
サーフィノール61					0.5			
TEGmBE					3.0			
1, 2-ペンタンジオール					5.0			
1, 2-ヘキサジオール				1.0				
式(1)で示される化合物	5.0 1-16	5.0 1-17	10.0 1-3	10.0 1-18	8.0 1-19	5.0 1-16	5.0 1-16	5.0 1-16
1, 5-ペンタンジオール	5.0	5.0			2.0	5.0	5.0	5.0
1, 6-ヘキサジオール				5.0				
グリセリン	9.0	9.0				9.0	9.0	9.0
ジエチレングリコール				7.0				
ジプロピレングリコール			5.0					
テトラエチレングリコール					9.0			
チオジグリコール				3.5				
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン					2.0			
トリエタノールアミン	0.8	0.8	0.9	1.0	0.7	0.8	0.8	0.8
水酸化カリウム				0.1				
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	32	32	31	30	33	32	32	32

表 2 2

	実 151	実 152	実 153	実 154	実 155
着色剤	5.0 2-1	5.0 2-2	5.0 5-1	5.0 2-3	5.0 2-4
オルフィンE1010	1.0	1.0	1.0		
サーフィノール465				1.0	1.0
DEGmBE	5.0		5.0		
TEGmBE		5.0		5.0	5.0
PGmBE	3.0				
DPGmBE				2.0	2.0
1, 2-ベンタンジオール	5.0				
1, 2-ヘキサジオール		5.0	5.0	5.0	5.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.10	0.10
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	32	32	32	32	32

表 2 3

	実 156	実 157	実 158	実 159
着色剤	8.0 2-6	8.0 2-7	8.0 2-8	8.0 2-9
オルフィンE1010	1.0	1.0	1.0	1.0
DEGmBE	5.0	5.0	5.0	5.0
1, 2-ヘキサジオール	5.0	5.0	5.0	5.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン	0.5	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	30	29	30	29

表 2 4

	実 160	実 161	実 162	実 163	実 164	実 165	実 166	実 167
着色剤	5.0 2-1	5.0 2-2	5.0 5-1	5.0 2-3	5.0 2-4	8.0 2-6	8.0 2-7	8.0 2-8
オルフィンE 1 0 1 0	1.0	1.0	1.0			1.0	1.0	1.0
サーフィノール 4 6 5				1.0	1.0			
DEGmBE	5.0		5.0			5.0	5.0	5.0
TEGmBE		5.0		5.0	5.0			
PGmBE	3.0							
DPGmBE				2.0	2.0			
1, 2-ベンタンジオール	5.0							
1, 2-ヘキサジオール		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
マルチトール	3.5	2.5						
マルトース			3.0					
エリスリトール		2.5						
イソマルトオリゴ糖			2.0					
マンニトール								
ソルビトール				3.0				
フラクトース					3.0			
キシリトール						5.0		
グルコース							3.0	
キシロース								5.0
トリエタノールアミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.10	0.10	0.1	0.10	0.10
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	33	33	33	33	33	31	30	31

表 2 5

	実 168	比 1	比 2
着色剤	8.0 2-9	8.0 2-6	8.0 2-6
オルフィンE1010	1.0		5.0
オルフィンSTG			5.0
DEGmBE	5.0		
TEGmBE			5.0
1, 2-ヘキサンジオール	5.0		8.0
グリセリン	10.0	15.0	5.0
マルチトール	1.0		
マンニトール	2.0		
ジエチレングリコール		0.5	
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン			6.0
2-ピロリドン		5.0	
トリエタノールアミン	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	30	51	23

表 2 6

	実 169	実 170	実 171	実 172	実 173
着色剤	8.0 1-18	8.0 1-19	8.0 2-5	8.0 2-11	8.0 2-12
オルフィンE1010	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
DEGmBE	5.0	5.0	5.0		
TEGmBE	2.0	2.0	2.0	6.0	6.0
DPGmBE					1.0
1, 2-ヘキサンジオール	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	33	32	33	32	32

表 2 7

	実 174	実 175	実 176	実 177	実 178	実 179
着色剤	7.0 1-17	5.0 2-1	7.0 2-11	7.0 2-10	7.0 2-13	7.0 2-15
オルフィンE1010	1.0		1.0	1.0		1.0
サーフィノール465		1.0			1.0	
DEGmBE	5.0		5.0	5.0		
TEGmBE		5.0			5.0	5.0
PGmBE	1.0		1.0	1.0	1.0	
DPGmBE						2.0
1, 2-ペンタンジオール	3.0		3.0	3.0		1.0
1, 2-ヘキサンジオール		3.0			3.0	2.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1		
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	33	32	32	32	32	32

表 28

	実 180	実 181	実 182	実 183	実 184	実 185
着色剤	7.0 1-18	7.0 1-19	5.0 2-5	7.0 2-12	7.0 2-14	7.0 2-16
オルフィンE1010					1.0	
サーフィノール465	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0
DEGmBE			5.0	5.0		5.0
TEGmBE	5.0	5.0			5.0	
PGmBE	1.0	1.0	2.0			2.0
DPGmBE					2.0	
1, 2-ペンタンジオール	3.0	1.0			2.0	2.0
1, 2-ヘキサジオール		2.0	3.0	3.0		1.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	33	32	31	32	33	33

表 2 9

	実 186	実 187	実 188	実 189
着色剤	5.0 3-1	3.0 3-2	5.0 3-3	5.5 3-4
オルフィンSTG				1.0
サーフィノール465			1.0	
サーフィノール61	0.5		0.5	
DEGmBE		7.0	8.0	10.0
TEGmBE	3.0			
PGmBE				2.0
DPGmBE		2.0		
1, 2-ペンタンジオール	5.0			
式(1)で示される化合物	8.0 1-4	7.0 1-5	10.0 1-20	6.0 1-21
1, 5-ペンタンジオール	2.0			
グリセリン		14.0	15.0	7.0
ジエチレングリコール				5.0
テトラエチレングリコール	9.0			
テトラプロピレングリコール				5.0
トリメチロールプロパン			1.0	
トリメチロールエタン			1.0	
1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	2.0			
トリエタノールアミン	0.7	0.9	0.5	0.9
水酸化カリウム			0.05	0.1
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	34	34	33	31

表 30

	実 190	実 191	実 192	実 193	実 194	実 195	実 196	実 197
着色剤	7.5 1-21	4.5 1-22	5.5 1-23	5.0 1-24	1.0 3-5	5.0 3-6	5.0 3-7	5.5 3-8
オルフィンE1010	1.0					1.0		
オルフィンSTG			0.5					1.0
サーフィノール465		1.2					1.0	
サーフィノール61				0.5			0.5	
DEGmBE		2.5	7.0		7.0		8.0	10.0
TEGmBE	5.0			3.0		6.0		
PGmBE								2.0
DPGmBE					2.0			
DPDmBE			3.0					
1, 2-プロパンジオール						6.0		
1, 2-ペンタンジオール				5.0				
1, 2-ヘキサジオール		4.5	1.0					
式(1)で示される化合物				8.0 1-4	7.0 1-22		10.0 1-23	6.0 1-24
1, 5-ペンタンジオール	5.0			2.0		1.0		
1, 6-ヘキサジオール			5.0					
グリセリン	9.0				14.0	15.0	15.0	7.0
ジエチレングリコール			7.0					5.0
ジプロピレングリコール		5.0						5.0
テトラエチレングリコール				9.0				
チオジグリコール			3.5			2.0		
トリメチロールプロパン							1.0	
トリメチロールエタン							1.0	
1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン				2.0				
安息香酸ナトリウム				0.1				
トリエタノールアミン	0.8	0.9	1.0	0.7	0.9	0.9	0.5	0.9
水酸化カリウム			0.1				0.05	0.1
プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	33	33	31	34	34	33	32	32



表 3 1

	実 198	実 199	実 200	実 201	実 202	実 203	実 204	実 205
着色剤	7.5 1-1	4.5 1-2	5.5 1-3	5.0 1-4	3.0 3-1	5.0 3-2	5.0 3-3	5.5 3-4
オルフィンE1010	1.0					1.0		
オルフィンSTG			0.5					1.0
サーフィノール465		1.2					1.0	
サーフィノール61				0.5			0.5	
DEGmBE		2.5	7.0		7.0		8.0	10.0
TEGmBE	5.0			3.0		6.0		
PGmBE								2.0
DPGmBE					2.0			
DPDmBE			3.0					
1, 2-プロパンジオール						3.0		
1, 2-ペンタンジオール				5.0				
1, 2-ヘキサジオール		4.5	1.0			3.0		
式(1)で示される化合物				8.0 1-4	7.0 1-5		10.0 1-25	6.0 1-8
1, 5-ペンタンジオール				2.0				
グリセリン	12.0	12.0	7.0	8.0	14.0	10.0	10.0	7.0
マルチトール	3.5	2.5				3.0		5.0
マルトース			3.0					
エリスリトール		2.5						1.0
イソマルトオリゴ糖			2.0					
マンニトール				3.0				
ソルビトール				2.0				
フラクトース					2.0		3.0	
キシリトール					5.0			
グルコース						2.0		
キシロース							2.0	
ジエチレングリコール			7.0					5.0
テトラエチレングリコール				1.0				
テトラプロピレングリコール								5.0
トリメチロールプロパン							1.0	
トリメチロールエタン							1.0	
1, 3-ジメチル-2- イミダゾリジノン				2.0				
安息香酸ナトリウム								
トリエタノールアミン	0.8	0.9		0.7	0.9		0.5	0.9
水酸化カリウム			0.1	0.1		0.1	0.05	0.1

表 3 1 (続き)

プロキセルXL-2	0.03	0.03	0.03					
プロキセルTN							0.04	
デニサイドCST				0.01				
デニサイドCSA							0.01	
デニサイドC3				0.02				
デニサイドOMP					0.03			
マイクロスタットS520						0.03		
NS-BP								0.05
ベンゾトリアゾール	0.02	0.02	0.03		0.02	0.02	0.03	
ジシクロヘキシル アンモニウムニトラート				0.02				0.02
エチレンジアミン四酢酸 二ナトリウム塩	0.03	0.03	0.03		0.03	0.03	0.02	
エチレンジアミン四酢酸 二カリウム塩				0.03				0.02
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
表面張力 (mN/m)	33	32	31	34	34	33	33	32

また、(比較例 3) ~ (比較例 5) のインクを以下の組成に基づき、調製した。

(比較例 3)

	重量 (%)
カーボンブラック顔料 (平均粒子径 105 nm)	5.0
グリセリン	10.0
分散剤	3.0
非イオン系界面活性剤	1.0
イオン交換水	残量
カーボンブラック顔料：ラーベン C (コロンビアカーボン株式会社製)	
非イオン系界面活性剤：ノイゲン EA160 (第一工業製薬株式会社製)	
分散剤：ジョンクリル 62 (ジョンソンポリマー製)	

(比較例 4)

	重量 (%)
アシッドブルー 9	5.5

DEGmME	7.0
ジエチレングリコール	10.0
2-ピロリドン	5.0
イオン交換水	残量

## (比較例 5)

## 重量 (%)

ダイレクトブラック 154	2.5
ジエチレングリコール	10.0
非イオン系界面活性剤	1.0
イオン交換水	残量

非イオン系界面活性剤：エバン 450 (第一工業製薬株式会社製)

また、比較例 3 の組成において、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および 1, 2-アルキレングリコールの群から選択される少なくとも 1 種の化合物を、下記表 3 2 のように、さらに加えることによって、比較例 6～比較例 15 のインクを調製した。

表 3 2

	比 6	比 7	比 8	比 9	比 10	比 11	比 12	比 13	比 14	比 15
オルフィン E 1010		1	1		1				1	
オルフィン STG	0.5			0.5			1	0.5		
サーフィノール 465										
サーフィノール 61						0.5		0.5		
DEGmBE	5		5			6	10			
TEGmBE		8		7				8		
PGmBE			2							
DPGmBE				2			3			
1, 2-ペンタンジオール						5				5
1, 2-ヘキサジオール					3			2		2

上記の実施例および比較例のインクについて下記の評価試験を行った。

<評価1：印字品質>

各インクについて、インクジェットプリンタMJ-930C（セイコーエプソン株式会社製）を用いて以下の各紙にアルファベットの大文字と小文字の各24文字を印刷し、目視で観察し、以下の基準で評価した。

SA：全紙に滲みの発生が無く、印字濃度も高い。

AA：全紙に滲みの発生はないが、SAランクに比較して印字濃度が低い。

A：2～3紙に僅かに滲みの発生が観察されるのみである。

B：全紙で僅かに滲みの発生が観察される。

C：全紙で滲みの発生が多い。

評価に用いた紙は、Conqueror紙、Favorit紙、Modo紙、Rapid Copy紙、エプソンEPP紙、Xerox P紙、Xerox 4024紙、Xerox 10紙、Neeha Bond紙、Ricopy 6200紙、やまゆり紙（再生紙）、Xerox R紙（再生紙）の12紙である。

<評価2：耐水性>

評価1の印字品質試験で得られた印刷物の印字部分に1mlのイオン交換水を滴下し、20分後の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A：全紙に変化が無い。

B：印字部分から僅かに色材が流れ出しているが、文字の認識は可能である。

C：印字部分から色材が流れ出して印字した文字の輪郭が不鮮明のため文字の認識が困難である。

<評価3：分散安定性（1）>

各インクをガラス製のサンプル瓶（50ml）に入れ密封して、60℃で2週間放置し、放置前後でのインクの粘度を測定した。測定は、レオメトリックスサイエンティフィックRFS2を用いて、20℃、150S<sup>-1</sup>の条件で行った。得ら

れた結果は、以下に示す基準で評価した。

SA : 変化量が $\pm 0.02 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満

AA : 変化量が $\pm 0.02$ 以上 $0.05 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満

A : 変化量が $\pm 0.05$ 以上 $0.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満

B : 変化量が $\pm 0.1$ 以上 $0.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満

C : 変化量が $\pm 0.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上。

#### <評価4 : 分散安定性 (2) >

各インクを、ガラス製サンプル瓶 (50 ml) 入れ密封をして、 $60^\circ\text{C}$ で2週間放置し、沈降物および異物の発生の有無を調べ、以下の基準で評価した。

A : 沈降物、異物の発生がない。

B : 沈降物、異物の発生がある。

#### <評価5 : 目詰まり信頼性 (1) >

各インクをセイコーエプソン製インクジェットプリンタMJ-930Cのヘッドにそれぞれ充填し、10分間連続して英数文字を印刷する。その後、プリンターを停止し、キャップをせずに、 $40^\circ\text{C}$ 、湿度25%の環境下で2週間放置した。放置後に再び英数文字を印刷し、放置前と同等の印字品質が得られるまでに要した回数 (復帰動作の回数) を調べ、以下の基準で評価した。

SA : 0~1回の復帰動作で放置前と同等の印字品質が得られた。

AA : 2~3回の復帰動作で放置前と同等の印字品質が得られた。

A : 3~4回の復帰動作で放置前と同等の印字品質が得られた。

B : 5~6回の復帰動作で放置前と同等の印字品質が得られた。

C : 7回の復帰動作でも放置前と同等の印字品質が得られなかった。

#### <評価6 : 吐出安定性>

各インクについて、インクジェットプリンタMJ-930C (セイコーエプソン株式会社製) を用いてXerox P紙に連続で英数文字の印刷を行い、ドット抜けやインク着弾位置ずれ等の印字の状態を目視で観察し、下記の基準で評価し

た。

SA : 50000枚以上印字してもドット抜けやインク着弾位置ずれがない。

AA : 印字枚数が10000枚以上50000未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

A : 印字枚数が1000枚以上10000枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

B : 100枚以上1000枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

C : 100枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

#### <評価7 : 耐擦性>

各インクをセイコーエプソン製インクジェットプリンタMJ-930Cのヘッドを用いて、セイコーエプソン製 スーパーファイン専用光沢フィルムに10mm×10mmの領域に100% dutyでベタ印刷し、25℃の温度で1時間放置した後に、上記の印刷領域をゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN 2 (商標)を用いて、500g荷重で速度10mm/秒で擦り、汚れの発生の有無を観察した。その結果を以下の基準で評価した。

A : 2回擦っても全く汚れが生じない。

B : 1回の擦りでは汚れが生じないが、2回目の擦りで汚れが発生する。

C : 1回の擦りで汚れが発生する。

#### <評価8 : 速乾性>

各インクについて、インクジェットプリンタMJ-930C (セイコーエプソン株式会社製)を用いてXerox P紙に10mm×10mmの領域に100% dutyでベタ印刷をしてから10秒後にその印刷部分に新品の同紙を置いて300gの重りを乗せて10秒放置後に取り外し、後者の用紙にインクが付着しているかどうかを確認した。その結果を、以下の基準で評価した。

A : インクの付着が無い

B : インクの付着がある。

表33

	実 1	実 2	実 3	実 4	実 5	実 6	実 7	実 8	実 9	実 10	実 11	実 12	実 13	実 14
印字品質	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
目詰まり信頼性(1)	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
吐出安定性	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
速乾性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

表 3 4

	実 15	実 16	実 17	実 18	実 19	実 20	実 21	実 22	実 23	実 24	実 25	実 26	実 27	実 28
印字品質	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
目詰まり信頼性(1)	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
吐出安定性	AA	AA	SA	AA	AA	AA	AA	SA	AA	SA	SA	SA	SA	SA
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
速乾性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

表 3 5

	実 29	実 30	実 31	実 32	実 33	実 34	実 35	実 36	実 37	実 38	実 39	実 40	実 41	実 42
印字品質	SA	SA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	A	A	A	A	A	A
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
目詰まり信頼性(1)	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	A	A	A	A	A
吐出安定性	SA	SA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	A	A	A	A	A
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
速乾性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

表 3 6

	実 43	実 44	実 45	実 46	実 47	実 48	実 49	実 50	実 51	実 52	実 53	実 54	実 55	実 56
印字品質	AA	AA	AA	AA	A	A	A	A	A	A	A	A	AA	AA
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	AA	AA
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
目詰まり信頼性(1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
吐出安定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	AA	AA
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
速乾性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

表 3 7

	実 57	実 58	実 59	実 60	実 61	実 62	実 63	実 64	実 65	実 66	実 67	実 68	実 69	実 70
印字品質	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
目詰まり信頼性(1)	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
吐出安定性	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	AA	AA
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
速乾性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

表 3 8

	実 71	実 72	実 73	実 74	実 75	実 76	実 77	実 78	実 79	実 80	実 81	実 82	実 83	実 84
印字品質	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	AA	AA	AA
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
目詰まり信頼性(1)	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
吐出安定性	SA	AA	AA	AA	AA	SA	AA	SA	SA	SA	SA	AA	AA	AA
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
速乾性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A



表 3 9

	実 85	実 86	実 87	実 88	実 89	実 90	実 91	実 92	実 93	実 94	実 95	実 96	実 97	実 98
印字品質	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	SA	SA	SA	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
目詰まり信頼性(1)	SA	SA	SA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
吐出安定性	AA	AA	AA	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
速乾性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

表 4 0

	実 99	実 100	実 101	実 102	実 103	実 104	実 105	実 106	実 107	実 108	実 109	実 110	実 111	実 112
印字品質	A	A	A	A	A	A	A	AA	SA	SA	SA	SA	AA	AA
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	A	A	A	A	A	A	A	AA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
目詰まり信頼性(1)	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
吐出安定性	A	A	A	A	A	A	A	AA	SA	SA	SA	SA	AA	AA
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
速乾性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

表 4 1

	実 113	実 114	実 115	実 116	実 117	実 118	実 119	実 120	実 121	実 122	実 123	実 124
印字品質	AA	AA	SA	SA	SA	SA	AA	AA	AA	AA	SA	AA
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
目詰まり信頼性(1)	AA	AA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
吐出安定性	AA	AA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	AA
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
速乾性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

表 4 2

	実 125	実 126	実 127	実 128	実 129	実 130	実 131	実 132	実 133	実 134	実 135	実 136	実 137
印字品質	AA	AA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
目詰まり信頼性(1)	SA	AA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
吐出安定性	AA	AA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
速乾性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

表 4 3

	実 138	実 139	実 140	実 141	実 142	実 143	実 144	実 145	実 146	実 147	実 148	実 149	実 150	実 151
印字品質	SA	AA	AA	AA	AA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	AA
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	AA
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
目詰まり信頼性(1)	SA	SA	SA	SA	SA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A
吐出安定性	SA	AA	AA	AA	AA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	AA
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
速乾性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

表 4 4

	実 152	実 153	実 154	実 155	実 156	実 157	実 158	実 159	実 160	実 161	実 162	実 163	実 164	実 165
印字品質	AA	AA	AA	AA	SA	SA	SA	SA	AA	AA	AA	AA	AA	SA
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	AA	AA	AA	AA	SA	SA	SA	SA	AA	AA	AA	AA	AA	SA
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
目詰まり信頼性(1)	A	A	A	A	SA	SA	SA	SA	AA	AA	AA	AA	AA	SA
吐出安定性	AA	AA	AA	AA	SA	SA	SA	SA	AA	AA	AA	AA	AA	SA
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
速乾性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

表 4 5

	実 166	実 167	実 168	比 1	比 2	実 169	実 170	実 171	実 172	実 173	実 174
印字品質	SA	SA	SA	AA	B	SA	SA	AA	SA	SA	SA
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	SA	SA	SA	SA	AA	SA	SA	A	SA	SA	SA
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
目詰まり信頼性(1)	SA	SA	SA	SA	AA	AA	AA	A	AA	AA	AA
吐出安定性	SA	SA	SA	AA	C	SA	SA	A	SA	SA	SA
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
速乾性	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A

表 4 6

	実 175	実 176	実 177	実 178	実 179	実 180	実 181	実 182	実 183	実 184	実 185
印字品質	AA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	A	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
目詰まり信頼性(1)	A	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
吐出安定性	AA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	A	SA	SA	SA
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
速乾性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

表 4 7

	実 186	実 187	実 188	実 189	実 190	実 191	実 192	実 193	実 194	実 195	実 196	実 197	実 198
印字品質	SA	AA	AA	AA	SA	SA	SA	SA	AA	AA	AA	AA	SA
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
目詰まり信頼性(1)	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
吐出安定性	AA	AA	AA	AA	SA	SA	SA	SA	AA	AA	AA	AA	SA
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
速乾性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

表 4 8

	実 199	実 200	実 201	実 202	実 203	実 204	実 205	比 3	比 4	比 5	比 6	比 7	比 8
印字品質	SA	SA	SA	AA	AA	AA	AA	C	C	C	B	B	B
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A	A	A
分散安定性(1)	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	C	-	-	C	C	C
分散安定性(2)	A	A	A	A	A	A	A	B	-	-	B	B	B
目詰まり信頼性(1)	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	C	A	A	C	C	C
吐出安定性	SA	SA	SA	AA	AA	AA	AA	C	C	C	C	C	C
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C
速乾性	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A	A

表 4 9

	比 9	比 10	比 11	比 12	比 13	比 14	比 15
印字品質	B	B	B	B	B	B	B
耐水性	A	A	A	A	A	A	A
分散安定性(1)	C	C	C	C	C	C	C
分散安定性(2)	B	B	B	B	B	B	B
目詰まり信頼性(1)	C	C	C	C	C	C	C
吐出安定性	C	C	C	C	C	C	C
耐擦性	C	C	C	C	C	C	C
速乾性	A	A	A	A	A	A	A

以上のように、実施例のインクは、各種普通紙及び再生紙（やまゆり，Xerox R）へ印字した場合に、印字画像上の滲みが低減された高品質の画像を得ることができた。

一方、顔料を一般的な分散剤で分散させたインク（比較例 3）や、染料を着色剤としたインク（比較例 4, 比較例 5）を使用した場合は、滲みが発生し、高品質の画像を得ることはできなかった。

実施例のインクの着色剤は、水に不溶であるので、比較例 4, 比較例 5 のように水可溶性の染料を使用する場合と比較して、耐水性に関して格段に優れた画像となる。

以上、前記表 3 2 ～表 4 9 の結果から分かるように、実施例のインクは、沈殿物や異物の発生、物性値の変化が殆ど無く、良好な分散安定性および吐出安定性を示した。

すなわち、“顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤”と、“アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および 1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された 1 種以上の化合物”とが組み合わされることによって、初めて、良好な吐出安定性、分散安定性が得られることが確認された。

一方、顔料が通常の分散剤によって分散されたインクに、“顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤”と、“アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および 1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された 1 種以上の化合物”とを添加しても(比較例 6～15)、良好な分散安定性および吐出安定性を得ることはできなかった。

また、多価アルコールおよび前記式 (1) で示される化合物からなる群から選択される 1 種以上の化合物をさらに含有するインクは、沈殿物や異物の発生、物性値の変化が全く無く、極めて良好な分散安定性および吐出安定性を示した。

また、糖および前記式 (2) で示される群から選択される 1 種以上の化合物とグリセリンとをさらに含有するインクは、極めて良好な目詰まり信頼性を示した。

さらに、表面張力が 45 mN/m を越えると、速乾性が劣り、滲みが発生しやすくなった。また、25 mN/m 未満であると吐出が不安定であった。すなわち、インクの表面張力は、25 ～ 45 mN/m の範囲内にあるのが好ましいことが確認された。

#### <評価試験：目詰まり信頼性 (2)>

実施例 127～実施例 134 のインクに含まれる“顔料をポリマーで包含した着色剤”に関して、“顔料をポリマーで包含した着色剤”に対する“ポリマー”の重量% (以下、“ポリマー量”ともいう)を表 50 のように変化させて目詰まり信頼性の

試験を行った。すなわち、目詰まり信頼性の試験は、セイコーエプソン株式会社製のインクジェットプリンタMJ-930Cを用いて、各インクをカートリッジに入れた状態で40℃湿度20%の環境に3ヵ月入れて取り出したときにクリーニングモード（セイコーエプソン株式会社製のインクジェットプリンタMJ-930Cに備わっているドット抜けなどが生じたときに回復させるモード）で何回で回復するか回数を測定する方法で行なった。3回以下で回復するのをA、4～5回で回復するのをB、5～20回で回復するのをC、20回以上でも回復しないのをDとした。

表50 目詰まり信頼性(2)

ポリマー量(重量%)		1	2	5	10	15	20	30	50
着色剤のポリマー量 が変更されたインク	実51	D	D	C	A	A	A	A	A
	実52	D	D	C	A	A	A	A	A
	実53	D	D	C	A	A	A	A	A
	実54	D	D	C	A	A	A	A	A
	実55	D	D	C	A	A	A	A	A
	実56	D	D	C	A	A	A	A	A
	実57	D	D	C	A	A	A	A	A
	実58	D	D	C	A	A	A	A	A

表50の結果から分かるように、ポリマー量が10重量%以上であることによって、特に、目詰まり回復性が良好であることが確認された。

また、実施例128～134のカラーインクに含まれる“顔料をポリマーで包含した着色剤”に関して、着色剤のポリマー量を表51のように変化させて、MJ930Cを用いてOHP専用紙（セイコーエプソン社製）にベタ印字したときの濁度の値の測定結果を示す。濁度の測定は、ヘーズメーター（スガ試験機株式会社製）を用いて行なった。値が小さい方が濁りが少なく透明性があることを示す。

表 5 1 濁度の測定結果

ポリマー量(重量%)		1	2	5	10	15	20	30	50
着色剤のポリマー量 が変更されたインク	実 52	25	24	22	13	10	8	7	6
	実 53	30	28	25	18	13	10	8	7
	実 54	40	37	34	20	17	15	11	9
	実 56	26	24	22	13	10	8	7	6
	実 57	32	32	30	17	14	10	9	8
	実 58	43	41	35	20	18	12	12	10

表 5 1 の結果から分かるように、ポリマー量が 10 重量%以上であることによって、特に、OHP 等の透明シートに対するカラーの透明性が良好であることが確認された。

#### <評価試験：耐擦性>

実施例 1 のインクに含まれる“顔料をポリマーで包含した着色剤”の作製において、スチレンとブチルアクリレートとの合計重量部を 60 重量部に維持するとともに、スチレンとブチルアクリレートの重量比を、表 5 2 および表 5 3 に示す比に変更することによって、ポリマーのガラス転移温度および成膜温度を変えて作成した場合における耐擦性の評価結果をそれぞれ表 5 2 および表 5 3 に示す。

記載の成膜温度は、インクをセイコーエプソン製インクジェットプリンタ MJ-930C のヘッドを用いて、所定の温度で、セイコーエプソン製 スーパーファイン専用光沢フィルムに 10mm×10mm の領域に 100% duty でベタ印刷し、同温度で 1 時間放置した後に、上記の印刷領域をゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN2 (商標) を用いて、500g 荷重で速度 10mm/秒で擦り、汚れの発生した温度とした。耐擦性の評価は上記した評価 7 に記載の方法により行なった。

表 5 2

ガラス転移温度 (°C)	60	40	30	25	20	10	0
St/BA	37/23	27/33	21/39	18/42	15/42	9/51	2/58
耐擦性	C	C	B	A	A	A	A

St/BA: スチレンとブチルアクリレートの重量比

表 5 3

成膜温度 (°C)	60	40	30	25	20	10	0
St/BA	37/23	27/33	21/39	18/42	15/42	9/51	2/58
耐擦性	C	C	B	A	A	A	A

St/BA: スチレンとブチルアクリレートの重量比

表 5 2 および表 5 3 から分かるように、着色剤のポリマー部分のガラス転移温度、成膜温度が 25℃以下であることによって、特に、耐擦性が良好になることが確認された。

なお、実施例 2~4, 31~34 のインクに含まれる“顔料をポリマーで包含した着色剤”の作製においても、スチレンとブチルアクリレートの重量比を上記表 5 2 および表 5 3 のように変更することによって、同様の試験を行ったが、それぞれ表 5 2 および表 5 3 とほぼ同様の結果を示した（顔料または染料をポリマーで包含する着色剤の製造方法において、スチレンとブチルアクリレートとの合計重量部は、実施例 2~4 については 60 重量部、実施例 31~34 については 65 重量部である）。

また、実施例 190 のインクに含まれる“顔料をポリマーで包含した着色剤”の作製において、水難溶性物質である成膜助剤アデカブラノン MCP-709 のインク中の添加量を表 5 4 および表 5 5 に示す値に変更した場合における耐擦性の評価結果をそれぞれ表 5 4 および表 5 5 に示す。

表 5 4

ガラス転移温度 (°C)	40	30	25	20	10	0
成膜助剤 (重量%)	0	10	15	20	30	40
耐擦性	B	B	A	A	A	A



表 5 5

成膜温度 (°C)	40	30	25	20	10	0
成膜助剤 (重量%)	0	10	15	20	30	40
耐擦性	B	B	A	A	A	A

表 5 4 および表 5 5 から分かるように、着色剤のポリマー部分のガラス転移温度、成膜温度が 25℃以下であることによって、特に、耐擦性が良好になることが確認された。

なお、実施例 191～197 のインクに含まれる“顔料をポリマーで包含した着色剤”の作製においても、成膜助剤の含有量を上記表 5 4 および表 5 5 のように変更することによって、同様の試験を行ったが、それぞれ表 5 4 および表 5 5 とほぼ同様の結果を示した。

#### <評価試験：保存安定性>

実施例 198～205 のインクと、それらから防腐剤を除いたインク、金属イオン捕獲剤を除いたインク、および、防錆剤を除いたインクを用いて保存安定性および吐出安定性の評価を行なった結果を表 5 6 に示す。

保存安定性は、セイコーエプソン株式会社製のインクジェットプリンタ MJ-930C のカートリッジにインクを充填し、30℃で半年放置したときの臭気とかびの発生の有無を調べた。目視観察で異物が全く確認されなかった場合を A、異物が極微量ではあるが確認された場合を B とした。また、異臭とかびの発生が認められなかった場合を A、異臭とかびの発生が認められた場合を B とした。さらに、インクジェットプリンタのノズル部分に錆びの発生が認められなかった場合を A、錆びの発生が認められた場合を B とした。

表56 保存安定性（上段；異物の発生、中段；異臭とかびの発生、下段；錆びの発生）

	基準となる実施例のインク							
	実 198	実 199	実 200	実 201	実 202	実 203	実 204	実 205
組成の変更無し	A	A	A	A	A	A	A	A
	A	A	A	A	A	A	A	A
	A	A	A	A	A	A	A	A
防腐剤なし	A	A	A	A	A	A	A	A
	B	B	B	B	B	B	B	B
	A	A	A	A	A	A	A	A
金属イオン捕獲剤なし	B	B	B	B	B	B	B	B
	A	A	A	A	A	A	A	A
	A	A	A	A	A	A	A	A
防錆剤なし	A	A	A	A	A	A	A	A
	A	A	A	A	A	A	A	A
	B	B	B	B	B	B	B	B

表56から分かるように、インクが、防腐剤と金属イオン捕獲剤とエチレンジアミン酢酸塩とを含むものであって、防腐剤が、アルキルイソチアゾロン、クロルアルキルイソチアゾロン、ベンズイソチアゾロン、プロモニトロアルコール、オキサゾリジン系化合物およびクロルキシレノールからなる群から選択された1種以上の化合物であり、金属イオン捕獲剤がエチレンジアミン酢酸塩であり、防錆剤がジシクロヘキシルアンモニウムニトラートおよび／またはベンゾトリアゾールであることによって、特に、保存安定性が良好になることが確認された。

#### <産業上の利用可能性>

以上のように、本発明によれば、分散安定性、吐出安定性に優れ、普通紙や再生紙に対しても滲みがなく、高い印刷濃度を有し、発色性に優れた高品位の画像を得ることのできる、インクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセットおよび記録方法の提供できる。

また、本発明によれば、普通紙や再生紙のみならず、コート紙等の記録媒体に対しても十分な耐擦性の得られるインクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセットおよび記録方法の提供できる。

また、本発明によれば、長期の保存安定性に優れたインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録用インクセットの提供を提供できる。

また、本発明によれば、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位の画像を有するとともに、十分な耐擦性を有する記録物の提供できる。

さらに、本発明によれば、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位の画像を有するとともに、十分な耐擦性を有する記録物を得ることのできるインクジェット記録装置を提供できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤と水とを含有するとともに、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された1種以上の化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

2. 前記アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された1種以上の化合物の含有量が、0.5重量%～30重量%となるように構成されたことを特徴とする請求の範囲第1項に記載のインクジェット記録用インク。

3. 顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤と水とを含有するとともに、アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物と、グリコールエーテル類および1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された1種以上の化合物とを含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

4. 前記アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物を5重量%以下含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第3項に記載のインクジェット記録用インク。

5. 前記アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物を5重量%以下含有するとともに、グリコールエーテル類および1, 2-アルキレングリコールからなる群から選択された1種以上の化合物を1重量%以上含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

6. 前記アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物を0.5重量%以上含有するとともに、該化合物と前記1, 2-アルキレングリコールとの重量比が1 :

0～1：10であることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

7. 前記アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物が、2，4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール、2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール、3，6-ジメチル-4-オクチン-3，6-ジオール、並びに、該2，4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール、該2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオールおよび該3，6-ジメチル-4-オクチン-3，6-ジオールのそれぞれに対してエチレンオキシ基および/またはプロピレンオキシ基が平均で30個以下付加したもの、からなる群から選択された1種以上の化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

8. 前記グリコールエーテル類が、ジエチレングリコールモノ（炭素数1～8のアルキル）エーテル、トリエチレングリコールモノ（炭素数1～8のアルキル）エーテル、プロピレングリコールモノ（炭素数1～6のアルキル）エーテル、ジプロピレングリコールモノ（炭素数1～6のアルキル）エーテルからなる群から選択された1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

9. 前記グリコールエーテル類が、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテルおよび/または（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルであることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

10. 前記（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルを10重量%以下含有することを特徴とする請求の範囲第9項に記載のインクジェット記録用インク。

11. 前記アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物を0.5重量%以上含有するとともに、該化合物と（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルとの重量比が1：0～1：10であることを特徴とする請求の範囲第9項または第

10項に記載のインクジェット記録用インク。

12. 前記ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルを20重量%以下含有することを特徴とする請求の範囲第9項～第11項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

13. 前記アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤からなる群から選択された1種以上の化合物を0.5重量%以上含有するとともに、該化合物とジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルとの重量比が1:0～1:10であることを特徴とする請求の範囲第9項～第12項に記載のインクジェット記録用インク。

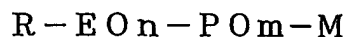
14. 前記1,2-アルキレングリコールが、1,2-(炭素数4～10のアルキル)ジオールであることを特徴とする請求の範囲第1項～第13項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

15. 前記1,2-アルキレングリコールが1,2-ペンタンジオールおよび/または1,2-ヘキサジオールであることを特徴とする請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

16. 前記1,2-(炭素数4～10のアルキル)ジオールを15重量%以下含有することを特徴とする請求の範囲第14項または第15項に記載のインクジェット記録用インク。

17. 請求の範囲第1項～第16項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクにおいて、多価アルコールおよび下記式(1)で示される化合物からなる群から選択される1種以上の化合物をさらに含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

式(1)



Rが炭素数4～12のアルカノール基、シクロアルカノール基、フェノール基、および/またはナフトール基であり、直鎖および/またはその他の異性体である。EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基を示し、nおよびmは繰り

返し単位であって系全体での平均値を示す。EOとPOは分子中に存在することを示していて順序は関係ない。Mは水素原子、スルホン酸塩基、燐酸塩基および／または硼酸塩基であり、そのスルホン酸塩基、燐酸塩基および／または硼酸塩基の対イオンが水素、アルカリ金属、無機塩基および／または有機アミンである。

18. 前記式(1)におけるnが0～10であり、mが1～5であることを特徴とする請求の範囲第17項に記載のインクジェット記録用インク。

19. 前記式(1)に示される化合物の平均分子量が2000以下であることを特徴とする請求の範囲第17項または第18項に記載のインクジェット記録用インク。

20. 前記アセチレングリコール系界面活性剤を5重量%以下含有するとともに、前記式(1)で示される化合物とアセチレングリコール系界面活性剤との比が1:0～1:3であることを特徴とする請求の範囲第17項～第19項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

21. 前記グリコールエーテル類が、(ジ)プロピレングリコールブチルエーテルモノブチルエーテルであり、前記グリコールエーテル類を10重量%以下含有し、前記式(1)で示される化合物と前記グリコールエーテル類との重量比が1:0～1:10であることを特徴とする請求の範囲第17項～第20項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

22. 前記グリコールエーテル類が、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルであり、前記グリコールエーテル類を20重量%以下含有し、前記式(1)で示される化合物と前記グリコールエーテル類との重量比が1:0～1:10であることを特徴とする請求の範囲第17項～第20項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

23. 前記式(1)で示される化合物と前記1,2-アルキレングリコールとの重量比が1:0～1:10であることを特徴とする請求の範囲第17項～第22項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

24. 前記多価アルコールが、炭素数3～12のアルキルジオールおよび／または炭素数3～12のアルキルトリオールであることを特徴とする請求の範囲第17項～第23項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

25. 請求の範囲第1項～第24項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクにおいて、グリセリンをさらに含んでなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

26. 請求の範囲第25項に記載のインクジェット記録用インクにおいて、糖をさらに含んでなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

27. 請求の範囲第24項または第25項に記載のインクジェット記録用インクにおいて、下記式(2)で示される化合物をさらに含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

式(2)



Aはグリセリン骨格、EPはエチレンオキシ基(末端OH)および/またはプロピレンオキシ基(末端OH)を示すが、OH基である場合もある。また、nはくり返し単位。

28. 前記式(2)におけるnが0.5～10であることを特徴とする請求の範囲第27項に記載のインクジェット記録用インク。

29. 前記式(2)で示される化合物の平均分子量が、1000以下であることを特徴とする請求の範囲第27項または第28項に記載のインクジェット記録用インク。

30. 前記糖のうち80重量%以上が、炭素数12以下のアルドース、ケトースおよび/または糖アルコールであることを特徴とする請求の範囲第26項～第29項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

31. 前記染料が、水に不溶もしくは難溶の染料であることを特徴とする請求の範囲第1項～第30項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

32. 前記顔料および/または染料をポリマーで包含した着色剤の添加量が0.5重量%～30重量%であることを特徴とする請求の範囲第1項～第31項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。



33. 前記着色剤が、顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤であって、前記ポリマーの含有量が、前記着色剤の全量に対して10重量%以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第31項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

34. 前記顔料および／または染料を包含するポリマーが、ビニルポリマー、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマーおよび含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた1種以上を主成分とすることを特徴とする請求の範囲第1項～第33項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

35. 前記顔料および／または染料を包含するポリマーが、重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体であることを特徴とする請求の範囲第1項～第34項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

36. 前記顔料および／または染料を重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体で包含した着色剤が、該重合性基を有する分散剤によって顔料および／または染料を水に分散させた後に、前記共重合性モノマーと重合開始剤とを添加して重合させることにより得られたものであることを特徴とする請求の範囲第1項～第35項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

37. 前記共重合性モノマーが、構造中に不飽和基を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第35項または第36項に記載のインクジェット記録用インク。

38. 前記不飽和基が、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基およびプロベニル基からなる群から選択されたものであることを特徴とする請求の範囲第37項に記載のインクジェット記録用インク。

39. 前記共重合性モノマーが、電子受容性モノマーであることを特徴とする請求の範囲第35項～第38項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

40. 前記共重合性モノマーが、フマル酸ジエステル類、マレイン酸ジエステル類、マレイミド類およびシアン化ビニリデンからなる群から選択されたものであることを特徴とする請求の範囲第35項～第39項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

41. 前記顔料および／または染料を包含するポリマーが、架橋構造を有するポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項～第33項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

42. 前記顔料および／または染料を架橋構造を有するポリマーで包含した着色剤が、架橋反応性基と親水性基とを有する重合体および架橋剤を少なくとも含む有機相を水相と接触させ転相乳化させることによって顔料および／または染料を該重合体で包含し、次いで、該重合体と架橋剤との架橋反応をおこなうことによって得られたものであることを特徴とする請求の範囲第41項に記載のインクジェット記録用インク。

43. 前記架橋反応性基と親水性基とを有する重合体が、ビニル系重合体、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系重合体、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマーおよびエポキシ系樹脂からなる群から選ばれた1種以上を主成分とすることを特徴とする請求の範囲第41項または第42項に記載のインクジェット記録用インク。

44. 前記架橋反応性基と親水性基とを有する重合体の親水性基が、スルホン基、スルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、およびこれらの塩ならびに第4級アンモニウム塩からなる群から選択されたことを特徴とする請求の範囲第41項～第43項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

45. 前記架橋反応性基と親水性基とを有する重合体の架橋反応性基が、グリシジル基、イソシアネート基、水酸基、不飽和炭化水素基からなる群から選択されたことを特徴とする請求の範囲第41項～第44項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

46. 前記不飽和炭化水素基がビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されたことを特徴とする請求の範囲第45項に記載のインクジェット記録用インク。

47. 前記架橋剤が、前記架橋反応性基と親水性基とを有する重合の架橋反応性基と反応しうる官能基を分子中に少なくとも2個以上有するものであることを特徴とする請求の範囲第42項～第46項のいずれかに記載のインクジェット

記録用インク。

48. 前記架橋剤の官能基が、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、グリシジル基、イソシアネート基、N-メチロール基、N-メチロールエーテル基、不飽和炭化水素基からなる群から選択されたことを特徴とする請求の範囲第42項～第47項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

49. 前記不飽和炭化水素基が、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されたことを特徴とする請求の範囲第48項に記載のインクジェット記録用インク。

50. 前記架橋剤が、前記架橋反応性基と親水性基とを有する重合体に対して重量比で0.01～0.1であることを特徴とする請求の範囲第42項～第49項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

51. 前記有機相に反応性界面活性剤が含まれたことを特徴とする請求の範囲第42項～第50項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

52. 前記架橋構造を有する重合体が、重合性基を有する分散剤と架橋性モノマーとの重合体である、請求の範囲第41項に記載のインクジェット記録用インク。

53. 前記架橋構造を有するポリマーで顔料および／または染料を包含した着色剤が、重合性基を有する分散剤によって顔料および／または染料を水に分散させた後に、少なくとも架橋性モノマーと重合開始剤とを添加して重合させることにより得られたものであることを特徴とする請求の範囲第41項または第52項に記載のインクジェット記録用インク。

54. 前記重合性基を有する分散剤が、分子構造中に重合性基と疎水性基と親水性基とを少なくとも含んだ重合性界面活性剤であることを特徴とする請求の範囲第35項～第40項、第52項～第53項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

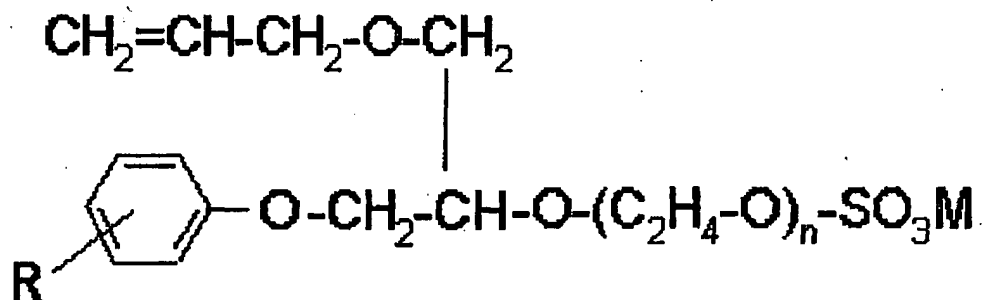
55. 前記重合性界面活性剤の重合性基が、不飽和炭化水素基であることを特徴とする請求の範囲第54項に記載のインクジェット記録用インク。

56. 前記不飽和炭化水素基が、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基およびビニレン基からなる群から選ばれたことを特徴とする請求の範囲第55項に記載のインクジェット記録用インク。

57. 前記重合性界面活性剤の親水性基が、スルホン基、スルホン酸基、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基、およびこれらの塩ならびに第4級アンモニウム塩からなる群から選択されたことを特徴とする請求の範囲第54項～第56項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

58. 前記重合性界面活性剤が、下記の式(I)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第54項～第57項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

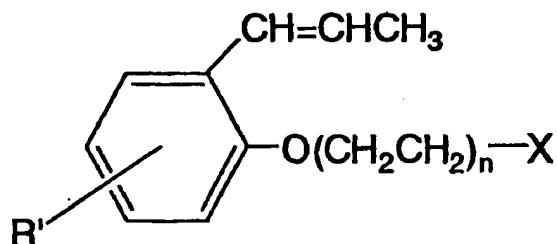
(I)



[上式中、Rは水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を表し、nは2～20の数を表し、Mはアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す]

59. 前記重合性界面活性剤が、下記の式(II)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第54項～第57項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(II)



$\text{X}; -\text{SO}_3\text{M}, -\text{H}$

[上式中、 $\text{R}'$  は水素原子または炭素数 1～12 の炭化水素基を表し、 $n$  は 2～20 の数を表し、 $\text{M}$  はアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す]

60. 前記顔料および／または染料を包含するポリマーの溶解性パラメータが  $11 \sim 14 \text{ cal/cm}^3$  の範囲であり、かつ、液性成分の溶解度パラメータと前記ポリマーの溶解性パラメータとの差が  $1.0 \text{ cal/cm}^3$  以上であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 59 項に記載のインクジェット記録用インク。

61. 前記顔料および／または染料を包含するポリマーの酸価が、 $20 \sim 200 \text{ KOHmg/g}$  であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 60 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

62. 前記顔料および／または染料を包含するポリマーのガラス転移温度が、 $25^\circ\text{C}$  以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 61 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

63. 前記顔料および／または染料を包含するポリマーの成膜温度が、 $25^\circ\text{C}$  以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 62 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

64. 前記顔料および／または染料をポリマーで包含した着色剤に水難溶性物質が含有されたことを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 63 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

65. 前記水難溶性物質の水に対する溶解度が 10 重量% 以下であることを

特徴とする請求の範囲第64項に記載のインクジェット記録用インク。

66. 請求の範囲第1項～第65項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクにおいて、防腐剤と金属イオン捕獲剤と防錆剤とを含有し、該防腐剤がアルキルイソチアゾロン、クロルアルキルイソチアゾロン、ベンズイソチアゾロン、プロモニトロアルコール、オキサゾリジン系化合物およびクロルキシレノールからなる群から選択された1種以上の化合物であり、該金属イオン捕獲剤がエチレンジアミン酢酸塩であり、該防錆剤がジシクロヘキシルアンモニウムニトレートおよび/またはベンゾトリアゾールであることを特徴とするインクジェット記録用インク。

67. 前記防腐剤の添加量(A)が0.01重量%～0.1重量%であり、前記金属イオン捕獲剤の添加量(B)が0.01重量%～0.5重量%であり、前記防錆剤の添加量(C)が0.01重量%～0.2重量%であり、A+B+Cが0.03重量%～0.8重量%であることを特徴とする請求の範囲第66項に記載のインクジェット記録用インク。

68. 表面張力が25 mN/m～45 mN/mの範囲となるように構成されたことを特徴とする請求の範囲第1項～第67項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

69. 請求の範囲第1項～第68項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを複数具備することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

70. インクの液滴を吐出して、該液滴を記録媒体に付着させて印刷を行う記録方法であって、請求の範囲第1項～第68項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクおよび/または請求の範囲第69項に記載のインクジェット記録用インクセットを用いることを特徴とする記録方法。

71. 請求の範囲第70項に記載された記録方法によって印刷されたことを特徴とする記録物。

72. 電気信号に基づいて振動可能な電歪素子が搭載されるとともに、前記電歪素子の振動によって、請求の範囲第1項～第68項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク、又は、請求の範囲第69項に記載のインクセットが具備するインクを吐出できるように構成されたことを特徴とするインクジェット記

録装置。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04787

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B41J2/01-2/21, B41M5/00-5/40, C09B67/08, C09C3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5965634 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 12 October, 1999 (12.10.99),	1, 2, 23-25, 31-72
Y	Claims; column 4, lines 16 to 33; column 4, lines 43 to 46; working example & JP 10-176130 A	3-22, 26-30
X	JP 10-140065 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 26 May, 1998 (26.05.98),	1, 2, 17-19, 23-25, 27-29, 32-34, 60-72
Y	Claims; working example (Family: none)	3-16, 20-22, 26, 30, 35-59
X	JP 1-170672 A (Canon Inc.), 05 July, 1989 (05.07.89),	1, 2, 23-25, 31-3 4, 60-72
Y	Claims; page 4, lower right column, line 11 to page 5, upper right column, last line; working example (Family: none)	3-16, 17-22, 26-30, 35-59

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 August, 2001 (07.08.01)

Date of mailing of the international search report  
14 August, 2001 (14.08.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04787

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-316909 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims; working example (Family: none)	1-72
Y	JP 9-279053 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; working example (Family: none)	1-72
Y	JP 10-120957 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 12 May, 1998 (12.05.98), Claims; working example (Family: none)	1-72
Y	JP 10-77430 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 24 March, 1998 (24.03.98), Claims; working example (Family: none)	1-72
Y	JP 2000-34430 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 February, 2000 (02.02.00), Claims; working example (Family: none)	1-72
Y	JP 11-116881 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 27 April, 1999 (27.04.99), Claims; working example (Family: none)	1-72
PX	EP 1077238 A (Seiko Epson Corporation), 21 February, 2001 (21.02.01), Claims; working example & JP 2001-123098 A	1-72
PX	JP 2001-164144 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 19 June, 2001 (19.06.01), Claims; working example (Family: none)	1-7, 14-20, 23-25, 32-34, 60-72
PY		8-13, 21, 22, 26-31, 35-59

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/04787

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B41J2/01-2/21,  
B41M5/00-5/40, C09B67/08, C09C3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5965634 A (三菱鉛筆株式会社), 12. 10月. 1999 (12. 10. 99), 特許請求の範囲, 第4欄第16~	1, 2, 23-25, 31-72
Y	33行, 第4欄第43~46行, 実施例& JP 10-17613 0 A	3-22, 26-30
X	JP 10-140065 A (大日本インキ化学工業株式会 社), 26. 5月. 1998 (26. 05. 98), 特許請求の範	1, 2, 17-19, 23 -25, 27-29, 32
Y	囲, 実施例 (ファミリーなし)	-34, 60-72 3-16, 20-22, 2 6, 30, 31, 35-5 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 08. 01

国際調査報告の発送日

14.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子



4V

9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 1-170672 A (キャノン株式会社), 5. 7月. 1989 (05. 07. 89), 特許請求の範囲, 第4頁右下欄第1行~第5頁右上欄最下行, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 23-25, 31-34, 60-72
Y		3-22, 26-30, 35-59
Y	J P 10-316909 A (三菱化学株式会社), 2. 12月. 1998 (02. 12. 98), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-72
Y	J P 9-279053 A (三菱化学株式会社), 28. 10月. 1997 (28. 10. 97), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-72
Y	J P 10-120957 A (三菱鉛筆株式会社), 12. 5月. 1998 (12. 05. 98), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-72
Y	J P 10-77430 A (三菱鉛筆株式会社), 24. 3月. 1998 (24. 03. 98), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-72
Y	J P 2000-34430 A (富士写真フイルム株式会社), 2. 2月. 2000 (02. 02. 00), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-72
Y	J P 11-116881 A (日本ペイント株式会社), 27. 4月. 1999 (27. 04. 99), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-72
PX	EP 1077238 A1 (セイコーエプソン株式会社), 21. 2月. 2001 (21. 02. 01), 特許請求の範囲, 実施例 & J P 2001-123098 A	1-72
PX	J P 2001-164144 A (大日本インキ化学工業株式会社), 19. 6月. 2001 (19. 06. 01), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7, 14-20, 23-25, 32-34, 60-72
PY		8-13, 21, 22, 26-31, 35-59